

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**





⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKEANMT

# Offenlegungsschrift

## DE 198 20 682 A 1

⑮ Int. Cl. 6:

**B 01 D 53/86**

B 01 D 53/94

F 01 N 3/20

B 01 D 51/00

DE 198 20 682 A 1

⑯ Aktenzeichen: 198 20 682.8

⑯ Anmeldetag: 8. 5. 98

⑯ Offenlegungstag: 19. 11. 98

⑯ Innere Priorität:

197 20 653. 0 16. 05. 97

⑯ Anmelder:

Siemens AG, 80333 München, DE

⑯ Erfinder:

Hammer, Thomas, Dipl.-Phys. Dr., 91334  
Hemhofen, DE; Witzel, Frank, Dipl.-Chem. Dr.,  
96215 Lichtenfels, DE; Bröer, Stefan, Dipl.-Phys. Dr.,  
90443 Nürnberg, DE

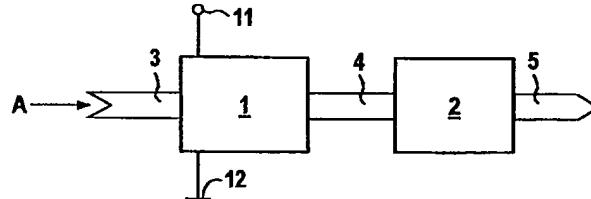
PTO 2003-2177  
S.T.I.C. Translations Branch

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen in einem sauerstoffhaltigen Abgas sowie damit betriebener Motor

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen in einem sauerstoffhaltigen Abgas sowie damit betriebener Motor.

Insbesondere zur Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren oder anderen, mit fossilem Treibstoff betriebenen Maschinen wird vorgeschlagen, das Abgas (A) zunächst in einer nichtthermischen Normaldruck-Gasentladung vorzubehandeln und anschließend eine selektive katalytische Reduktion (SCR) der oxiden Schadstoffe unter Zuhilfe eines geeigneten Reduktionsmittels (R) oder eine selektive katalytische Zersetzung (SCD) erfolgen zu lassen. Die Vorrichtung zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen ist durch eine Reihenschaltung wenigstens eines Moduls (1) mit einer Gasentladungsstrecke und wenigstens eines Moduls (2) mit einer Katalysatorstrecke gekennzeichnet und eignet sich insbesondere zur Verwendung bei einem Dieselmotor.



DE 198 20 682 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen in einem sauerstoffhaltigen Abgas, insbesondere zur Abgasreinigung eines Verbrennungsmotors oder einer anderen mit fossilem Treibstoff betriebenen Maschine, wie insbesondere eines Dieselmotors. Daneben bezieht sich die Erfindung auch auf einen mit dem angegebenen Verfahren und der zugehörigen Vorrichtung betriebenen Motor.

Abgase aus Verbrennungsprozessen stellen einen der Hauptemittenten von Luftschatstoffen dar. Hierzu gehören insbesondere Stickoxide, Schwefeldioxide, Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Ruß od. dgl. Speziell für den mit der Luftzahl  $\Lambda=1$  laufenden Ottomotor ist der Drei-Wege-Katalysator, der wirkungsvoll Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid beseitigt, Stand der Technik. Für den Dieselmotor und den Otto-Magermotor ( $\Lambda>1$ ) ist dieser Katalysator nur beschränkt geeignet, da lediglich die Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid weitgehend abgebaut werden, jedoch wegen des hohen Sauerstoffgehaltes im Abgas die Stickoxide nicht vermindert werden können. Bislang gibt es für diese Typen von Motoren noch keinen Katalysatortyp mit hinreichend hoher Schadstoff-Abbaureate und Lebensdauer.

Es gibt verschiedene Ansätze, die Schadstoffe in den Abgasen von Diesel- oder Otto-Magermotoren zu beseitigen, wobei die sog. selektive katalytische Reduktion (SCR = selective catalytic reduction) von Stickoxiden zunehmend ins Gespräch kommt.

Für direkteinspritzende (DI) Ottomotoren, die unter Teillast mager, d. h. mit Luftüberschuß ( $\Lambda>1$ ), unter Vollast jedoch mit  $\Lambda=1$  betrieben werden, sind Kohlenwasserstoffe (HC = hydrocarbons) als Reduktionsmittel in Diskussion, die jedoch nach dem Stand der Technik im Überschüß zugegeben werden müssen, um eine wirkungsvolle Reduktion zu erreichen (sh. z. B. A. Fritz, V. Pitchon: "The current state of research on automotive lean NO<sub>x</sub> catalysis", Applied Catalysis B: Environmental, Bd. 13, S. 1-25 (1997)). Grund dafür ist, daß die Kohlenwasserstoffe auch durch den im Abgas enthaltenen Sauerstoff katalytisch oxidiert werden. Dieser Prozeß wird mit steigender Temperatur wahrscheinlicher und setzt dadurch eine obere Temperaturgrenze von z. B. 550°C für den Einsatz der HC-SCR-Katalysatoren. Die untere Grenze ist durch das Einsetzen der NO-Reduktion gegeben und liegt je nach Katalysatormaterial bei 300°C und darüber. Ein weiteres Konzept für DI-Ottomotoren ist mit dem Begriff "NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator" (sh. z. B. Automotive Engineering, Bd. 105, Heft 2, S. 133-135 (1997)) verbunden. Dort erfolgt im mageren Betrieb eine Speicherung der Stickoxide, die in zyklisch auftretenden kurzen Phasen mit extrem fettem Betrieb und damit hoher Kohlenwasserstoffemission katalytisch reduziert werden. Auch nach diesem Stand der Technik werden die Kohlenwasserstoffe nicht effizient genutzt.

In Dieselfahrzeugen ist ein fetter Betrieb vom Prinzip her nicht möglich. Deshalb wird hier als Reduktionsmittel Ammoniak verwendet, welches dem SCR-Prozeß durch eine Harnstoff-Hydrolyse zur Verfügung gestellt wird (Ammoniak-SCR und Harnstoff-SCR). Dadurch vermeidet man insbesondere für den mobilen Einsatz, daß Ammoniak direkt mitgeführt werden muß. In der Praxis werden im mobilen Einsatz Reduktionsraten der Stickoxide von mehr als 70% erreicht. Besonderheit dieses Verfahrens ist, daß Harnstoff in einem Zusatztank im Fahrzeug mitgeführt werden muß. Dieses Verfahren arbeitet im Temperaturintervall von ca. 200°C bis maximal 550°C.

Generell läßt sich also feststellen, daß sich für SCR-Ver-

fahren Probleme in der Aufwärmphase der Motoren sowie im niedrigen Lastbereich, beispielsweise im Stadtverkehr, aber auch unter Vollastbedingungen mit Abgastemperaturen von teilweise über 600°C ergeben.

- 5 Auch durch plasmachemische Verfahren und zugehörige Vorrichtungen, wie sie in der DE-A-42 31 581, der DE-A-44 16 676, der WO-A-97/03746 und in der US 5 476 539 A beschrieben werden, ist es möglich, die Stickoxide aus motorischen Abgasen zu vermindern. Dabei werden durch sog. nichtthermische Normaldruck-Gasentladungen in einem Plasma chemische Reaktionen initiiert, die zum Abbau der Stickoxide führen können.
- 10 Unter "nichtthermischen Normaldruck-Gasentladungen" werden allgemein solche Gasentladungen verstanden, die bei Normaldruck brennen und bei denen hochenergetische Elektronen Plasmaprozesse initiieren, ohne daß dabei das Gas wesentlich erwärmt wird. Dazu gehören dielektrisch behinderte ("stille") Entladungen, Corona-Entladungen und gepulste betriebene Glimmentladungen (sh. z. B. B. Eliasson, U. Kogelschatz: "Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing", IEEE Trans. Plasma Sci. Bd. 19, Nr. 6, S. 1063-1077 (1991)). Eine Besonderheit dieser plasmachemischen Verfahren besteht darin, daß sie die Stickoxide hauptsächlich zu NO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub> oxidieren und nur zu einem geringen Teil und mit vergleichsweise hohem Energieaufwand in die gewünschten Produkte N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> reduzieren. Auch die in US 3 983 021 A und in der EP 0 659 465 A2 vorgeschlagene Kombination von Gasentladung und Katalysator im direkten Kontakt hat bisher nicht zum Erfolg geführt.
- 15 Dies liegt unter anderem daran, daß eine Reihe von Katalysatoren nicht als Dielektrikum eingesetzt werden kann, weil sie in Gegenwart bestimmter Abgaskomponenten, wie z. B. schwerer Kohlenwasserstoffe, eine schwache elektrische Leitfähigkeit ausbilden, die insbesondere den Betrieb der stillen Entladungen erschwert oder ganz verhindert. Weiterhin ist dort der Zusatz eines Reduktionsmittels nicht vorgesehen oder als für die Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen ungeeignet sogar ausgeschlossen worden. Ein konkreter Ansatz für eine wirkungsvolle Abgasreinigung speziell bei niedrigen Abgastemperaturen ist dort nicht gegeben.
- 20 Davon ausgehend ist es Aufgabe der Erfindung, die jeweiligen Nachteile der plasmachemischen Verfahren und der katalytischen Verfahren zur Abgasbehandlung zu vermeiden und die Stärken beider Verfahren zu nutzen.
- 25
- 30
- 35
- 40

- 45 Die Aufgabe ist erfundungsgemäß durch ein Verfahren mit den Verfahrensschritten gemäß Patentanspruch 1 oder gemäß Patentanspruch 12 gelöst. Eine erfundungsgemäße Vorrichtung ist durch den Patentanspruch 18 und in Anwendung für einen Motor durch Patentanspruch 31 wiedergegeben. Vorteilhafte Weiterbildungen der beiden alternativen Verfahren oder der zugehörigen Vorrichtung ergeben sich aus den Unteransprüchen.
- 50

- 55 Bei der Erfindung sind ein Reaktor zum Betrieb nichtthermischer Normaldruckgasentladungen, im folgenden auch kurz "Gasentladung" genannt, wie dielektrisch behinderte Entladungen, gepulste oder Gleichstrom-Corona-Entladungen, oder gepulste Glimmentladungen, und ein Katalysator in Strömungsrichtung des Abgases hintereinandergeschaltet. Im Gegensatz zur EP 0 659 465 A2 besteht dabei kein direkter Kontakt zwischen Plasma und Katalysator. Ebenfalls im Gegensatz zu EP 0 659 465 A2 ist wegen des bevorzugten Einsatzes der Erfindung für die Reduktion von NO in oxidierender Atmosphäre, wie beispielsweise in Dieselaabgas, die Zugabe eines Reduktionsmittels entweder vor der Gasentladung oder vor dem Katalysator vorgesehen. Der Einsatz der Erfindung ist dadurch jedoch nicht auf Dieselaabgase eingeschränkt, sondern ermöglicht die effiziente Reduktion von oxidischen Schadstoffen, wie beispielsweise
- 60
- 65

Stickstoffoxid (NO) oder Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>), d. h. allgemein Stickoxide (NO<sub>x</sub>), in allen oxidierenden Atmosphären.

Bei der Erfindung dient die Vorbehandlung des Abgas es in der Gasentladung der "Aktivierung" für die selektive katalytische Reduktion. Letztere wird seit Jahren erfolgreich zur Rauchgasreinigung von Kraftwerken eingesetzt. Im Rahmen der Erfindung kann – induziert durch die Gasentladung – beispielsweise zunächst ein Teil des NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert werden, was durch geeigneten Reaktoraufbau und Reaktorbetrieb, beispielsweise entsprechend der DE 195 25 749 A1 oder der DE 195 25 754 A1, mit niedrigem Energieaufwand möglich ist, wobei das verbleibende NO gemeinsam mit dem Stickstoffdioxid anschließend reduziert wird.

Der Erfindung lag die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß das eigentlich unerwünschte NO-Oxidationsprodukt NO<sub>2</sub> in der selektiven katalytischen Reduktion nicht nur selbst sehr viel schneller und vor allem bei niedrigeren Temperaturen als NO abgebaut wird, sondern auch den Abbau von NO bei Temperaturen unterhalb der dafür sonst erforderlichen Temperaturen ermöglicht. Als Reaktionsprodukte der selektiven katalytischen Reduktion von NO und NO<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> als Reduktionsmittel sind H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>, bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) als Reduktionsmittel zusätzlich CO<sub>2</sub> zu erwarten. Auch andere Aktivierungsreaktionen sind möglich: So können durch die Gasentladung aus dem Reduktionsmittel selbst weniger stabile Produkte gebildet werden, die eine selektive katalytische Reduktion unterhalb der mit dem ursprünglichen Reduktionsmittel möglichen Temperatur erlauben.

Der Energieaufwand für die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> durch die Gasentladung läßt sich außer durch reaktortechnische Maßnahmen auch dadurch senken, daß im Abgas Kohlenwasserstoffe in einer Konzentration bereitgestellt werden, die in etwa der von NO entspricht. Dies kann durch Steuerung des Verbrennungsprozesses oder nachträgliche Einspritzung in das heiße Abgas geschehen. Bei Verwendung von HC-SCR-Katalysatoren kann dies gleichzeitig das Reduktionsmittel sein. Dabei kann es sich sowohl für die verbesserte Oxidation des NO als auch für die selektive katalytische Reduktion um einen einzelnen, bevorzugt Doppelbindungen oder Sauerstoff enthaltenden Kohlenwasserstoff oder um ein Gemisch unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe, wie Benzin oder Dieselkraftstoff, handeln.

Der durchschnittliche Energieverbrauch kann im Rahmen der Erfindung dadurch niedrig gehalten werden, daß die Gasentladung über ein Kennlinienfeld in Abhängigkeit von Motorlast und Drehzahl sowie von der Katalysatormittelttemperatur gesteuert wird. Oberhalb der Schwelltemperatur für die selektive katalytische Reduktion von NO ist kein Entladungsbetrieb erforderlich, darunter steigt der Energieeinsatz pro Masseneinheit NO<sub>x</sub> im Abgas mit sinkender Temperatur, da für gleichbleibenden Reduktionsgrad mehr NO zu NO<sub>2</sub> konvertiert werden muß. Um die gemeinsame Reduktion von NO und NO<sub>2</sub> zu begünstigen und die Bildung von Ammoniumnitrat, die in einer demgegenüber langsamen Reaktion von NO<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> erfolgt, zu vermeiden, wird dabei der Konversionsgrad vorteilhafterweise stets unter 50% des anfänglichen NO-Gehaltes liegen.

Für den Fall, daß das Reduktionsmittel vor der Gasentladung zugesetzt wird, ist beim Betrieb der Gasentladung darauf zu achten, daß das Reduktionsmittel nicht durch die Gasentladung abgebaut, sondern nur aktiviert wird. Wenn dies sichergestellt ist, können sich im Rahmen der Erfindung Vorteile im Vergleich zu anderen Vorschlägen ergeben: Ein Oxidationskatalysator wäre zwar durchaus bei höheren Temperaturen in der Lage, NO in begrenztem Umfang zu NO<sub>2</sub> zu oxidieren. Dabei werden aber die in einem nachge-

schalteten SCR-Katalysator erforderlichen Reduktionsmittel, wie z. B. die im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe und CO, nahezu vollständig aus dem Abgas entfernt, und der Grad der Konversion von NO zu NO<sub>2</sub> steigt ungünstigerweise mit zunehmender Temperatur. Speziell für die Aktivierung des Reduktionsmittels eröffnet also speziell die Gasentladung Möglichkeiten, die mit katalytischen Maßnahmen allein bisher nicht realisierbar sind.

Die Aktivierung führt also vorteilhafterweise zu einer niedrigeren Schwelltemperatur für den katalytischen Prozeß, als üblicherweise ohne Gasentladung notwendig ist. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang, daß die Aktivierung der Schadstoffe, des Reduktionsmittels oder anderer Komponenten des Abgases in der Gasentladung in einem Temperaturbereich möglich ist, der weit über den für die selektive katalytische Reduktion hinausgeht. Das eröffnet die Möglichkeit, das Abgas vor der katalytischen Behandlung, also z. B. in der Gasentladung, abkühlen zu lassen und so den Einsatzbereich für die katalytische Reduktion zusätzlich zu erweitern. Da der Wärmeverlust bei hohen Temperaturen deutlich höher als bei niedrigen Temperaturen ist, wird heißes Abgas, das den Katalysator schädigen könnte oder in dem wegen katalytischer Oxidation des Reduktionsmittels keine Reduktion mehr möglich ist, stärker abgekühlt als solches, dessen Temperatur nur wenig über der Schwelltemperatur für den katalytischen Prozeß liegt.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß die Eröffnung zusätzlicher Reaktionskanäle wie der oben genannten auch im Temperaturintervall normaler katalytischer Aktivität zu erhöhten Reduktionsraten führt. Diese erhöhten Reduktionsraten werden bei normaler Auslegung für maximalen Reduktionsgrad im aktiven Temperaturintervall nicht sichtbar, erlauben aber eine Verkleinerung des Katalysatorvolumens bei gleichem Abgasmassenstrom oder die Behandlung eines größeren Abgasmassenstromes bei gleichem Katalysatorvolumen.

In neueren Untersuchungen werden auch Katalysatoren zur selektiven katalytischen Zersetzung (SCD = selective catalytic decomposition) von Schadstoffen untersucht, bei der kein Reduktionsmittel erforderlich ist. Durch Kombination mit einer vorhergehenden Plasmaaktivierung kann der Einsatzbereich solcher katalytischer Verfahren zum Schadstoffabbau erweitert werden. Auch hier gilt, daß – anders als bisher postuliert – das Plasma nicht in Kontakt mit katalytischen Wandmaterialien steht. Erstens würde man sich dadurch in der Wahl der katalytischen Materialien einschränken, und zweitens kann es vorteilhaft sein, zwischen mehreren Behandlungsschritten Zeit für chemische Reaktionen zu lassen.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich durch die nachfolgende Figurenbeschreibung von Beispielen anhand der Zeichnung in Verbindung mit den Patentansprüchen. Es zeigen

Fig. 1 das Verfahrensprinzip,  
Fig. 2 eine Modifikation von Fig. 1,  
Fig. 3 und Fig. 4 Möglichkeiten der Abgasaufbereitung,  
Fig. 5 und Fig. 6 Möglichkeiten der Reduktionsmittelbereitung,

Fig. 7 bis Fig. 10 Darstellungen von Versuchsergebnissen zur Verdeutlichung der Erfindung sowie  
Fig. 11 einen mit dem beschriebenen Verfahren betriebenen Motor.

In den Figuren haben gleiche Einheiten gleiche oder sich entsprechende Bezugszeichen. Die Figuren werden teilweise gemeinsam beschrieben.

In Fig. 1 ist das Verfahrensprinzip in Form einer einfachen Reihenschaltung einzelner Funktionsmodule zur Reinigung eines Abgases A dargestellt: Das Abgas A wird

durch eine Zuleitung 3 in ein Modul 1 eingeleitet, das eine Gasentladungsstrecke und Anschlüsse 11 und 12 zur elektrischen Versorgung der Gasentladung enthält. Nach der Aktivierung wird das Abgas A durch eine Verbindungsleitung 4 in ein einen SCR- oder einen SCD-Katalysator enthaltendes Modul 2 weitergeleitet. Das Abgas A wird nach katalytischer Reinigung durch eine ins Freie führende Leitung 5, wie bspw. Auspuff eines Fahrzeugs, freigesetzt.

In Fig. 2 ist zur Steigerung des Wirkungsgrades vorgesehen, eine Mehrzahl einzelner Module 1, 2 aus jeweils einer Gasentladungsstrecke und einer Katalysatorstrecke im Wechsel hintereinander zu schalten. Somit sind in der Reihenschaltung mehrere Einheiten 6 aus je einem Gasentladungsmodul 1 und je einem Katalysatormodul 2 mit den dafür erforderlichen Verbindungsleitungen 4 vorhanden.

In Fig. 3 ist eine erste Möglichkeit der Aufbereitung des Abgases A vorgesehen: Durch dosierten Zusatz eines Reduktionsmittels R mittels eines Vorratstanks 31, eines Dosierventils 32, Zuleitungen 33 und einer geeignet ausgebildeten Sonde 34 vor dem Gasentladungsmodul 1 wird das anhand der Fig. 1 und 2 in seinem Prinzip verdeutlichte Verfahren praxisgerecht in seinem Wirkungsgrad verbessert. Die Art der Sonde 34 für die Einleitung in den Strom des Abgases A richtet sich nach der Art der Aufbereitung des Reduktionsmittels R, das flüssig oder gasförmig sein kann. Bei der Anordnung gemäß Fig. 2 kann der Reduktionsmittelzusatz vor jedem Gasentladungsmodul 1 getrennt geregelt werden.

In Fig. 4 ist eine alternative Möglichkeit der Abgasaufbereitung vorgesehen: Hier wird das Reduktionsmittel R zwischen dem Gasentladungsmodul 1 und dem Katalysatormodul 2 zugesetzt. Bei Realisierung als Anordnung gemäß Fig. 2 mit einer Reihenschaltung einer Mehrzahl von jeweils aus Gasentladungsstrecke und Katalysatorstrecke bestehenden Einheiten kann der Reduktionsmittelzusatz in jeder Einheit 6 getrennt geregelt erfolgen.

In den Fig. 5 und 6 sind Möglichkeiten der Aufbereitung des Reduktionsmittels R gezeigt, wofür jeweils ein Aufbereitungsmodul 7 vorhanden ist: Speziell in Fig. 6 erfolgt die Aufbereitung in der Zuleitung 3 für das Abgas A. Das Aufbereitungsmodul 7 kann dabei eine Katalysator- oder eine Gasentladungsstrecke enthalten. In der Fig. 6 erfolgt dagegen die Aufbereitung im Abgasstrang 4.

Fig. 7 zeigt den NO-Reduktionsgrad p in % als Funktion der Abgastemperatur T in °C, wobei Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet wird und eine einfache Kombination aus Gasentladungsmodul 1 und SCR-Katalysatormodul 2 gemäß Fig. 1 benutzt wurde. Das als Abgas A behandelte Gasgemisch bestand aus 82% N<sub>2</sub>, 13% O<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>O, 500 ppm NO und 500 ppm NH<sub>3</sub>. Die Raumgeschwindigkeit im Katalysatormodul 2 betrug 11.000 h<sup>-1</sup>. Das Reduktionsmittel R wurde vor dem Gasentladungsmodul 1 beigemischt. Die Kurve 71 gibt das Versuchsergebnis mit einem Katalysator, die Kurve 72 das Versuchsergebnis einer Kombination von Gasentladung und Katalysator wieder.

Fig. 8 zeigt den bei den Prozessen gemäß Fig. 7 auftretenden Ammoniakschlupfs in ppm als Funktion der Temperatur T in °C. Unter s "Schlupf" ist dabei der Anteil des nicht verbrauchten Reduktionsmittels zu verstehen, womit ein Maß für den Wirkungsgrad gegeben ist. Da die Menge des Reduktionsmittels R i.allg. dem Verbrauch angepaßt wird, ist für die Praxis ein niedriger Schlupf anzustreben. Die Kurve 81 gibt das Versuchsergebnis mit einem Katalysator, die Kurve 82 das Versuchsergebnis einer Kombination von Gasentladung und einem Katalysator wieder.

In entsprechender Weise sind in Fig. 9 der NO<sub>x</sub>-Reduktionsgrad p und in Fig. 10 die NH<sub>3</sub>-Konzentration c in ppm als Funktion der Abgastemperatur T in °C unter den glei-

chen Randbedingungen wie in Fig. 7, jedoch mit einem zusätzlichen Kohlenwasserstoffzusatz von 500 ppm Ethen dargestellt. Hier geben die Kurven 91 und 92 die Ergebnisse mit einem Katalysator bzw. einer Entladung wieder, die 5 Kurve 93 zeigt dagegen deren Summe der Kurven 91 und 92 und die Kurve 94 zeigt schließlich die Kombination von Gasentladung und Katalysator bei der vorgeschlagenen Betriebsweise.

Bei den anhand der Fig. 1 bis 6 beschriebenen Anordnungen kann ein Katalysator aus dem Bereich der Kraftwerksentstickung zum Einsatz kommen, der NH<sub>3</sub> als Reduktionsmittel nutzt. Ebenso können Cu-Kationen getauschte ZSM-5-Zeolithe verwendet werden, die mit Kohlenwasserstoffen (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) als Reduktionsmittel arbeiten, aber auch Potential 15 als SCD-Katalysator haben. Es können z. B. unverbrannte Kohlenwasserstoffe, die Bestandteil jedes Abgases eines Verbrennungsmotors sind, eingesetzt werden. Daneben sind diejenigen Katalysatoren verwendbar, die auf Basis der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) mit beliebigen Reduktionsmitteln Stickoxide reduzieren. In fast allen Fällen wird dieser Prozeß effizienter und schon bei niedrigeren Temperaturen ablaufen, wenn das Abgas erst durch einen energieeffizienten Gasentladungsprozeß für die katalytische Reinigung aktiviert wird.

Als Reduktionsmittel kommen alle aus dem Bereich der selektiven katalytischen Reduktion der Stickoxide bewährten Substanzen – wie beispielsweise Ammoniak (NH<sub>3</sub>), Harnstoff ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), Kohlenwasserstoffe (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) – in Frage. Aber auch solche Substanzen, die bisher für die NO-Reduktion nicht genutzt wurden, die sich aber für die NO<sub>2</sub>-Reduktion oder für die NO-Reduktion in Gegenwart von NO<sub>2</sub> eignen, sind möglich. Das Reduktionsmittel R kann sowohl vor der Gasentladung als auch hinter der Gasentladung eingebracht werden. Das Einbringen vor dem Gasentladungsmodul führt neben der NO<sub>2</sub>-Bildung zu einer Aktivierung der Reduktionsmittels durch die Gasentladung. Es ist auch möglich, das Reduktionsmittel R in einem dem Gasentladungsmodul vorgeschalteten Katalysator entweder in der Zuleitung des Reduktionsmittels oder nach Zusatz des Reduktionsmittels im Abgasstrang vorzubehandeln, wie es z. B. bei der Harnstoff-Hydrolyse erfolgt.

Die vorstehend genannten Aspekte werden durch experimentelle Ergebnisse belegt, die mit einer einfachen Reihenschaltung von dielektrisch behinderter Entladung und SCR-Katalysator durchgeführt worden sind: Bei diesen Messungen wurden ein Katalysator aus dem Bereich der Kraftwerksentstickung und Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet.

Aufgetragen sind in den Fig. 7 bis 10 die Meßkurven des erfindungsgemäßen Verfahrens als Funktion der Temperatur T im Vergleich zu bekannten Kurven von Katalysatoren und einer separaten Normaldruckentladung. In allen Fällen ergibt sich eine deutliche Verbesserung.

Im einzelnen ergibt sich aus Fig. 7 durch den Vergleich 55 von Kurve 72 und Kurve 71, daß bei der vorgegebenen Raumgeschwindigkeit von ca. 11.000 h<sup>-1</sup> der Reduktionsgrad p der Stickoxide bei einer Temperatur T von 200°C von 70% auf 92% und bei einer Temperatur T von 180°C von 50% auf 88% gesteigert wird. Selbst bei 140°C und 160°C, d. h. außerhalb des bekannten aktiven Temperaturfensters (170°C–430°C) des Katalysators, wird durch das vorgeschaltete Gasentladungsmodul ein Reduktionsgrad p von 72% bzw. 81% erreicht. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 250°C werden bereits ohne Entladungsmodul 90% der Stickoxide reduziert. Durch Zuschalten des Entladungsmoduls erhöht sich der Reduktionsgrad auf 95%.

Aus Fig. 8 geht hervor, daß der Ammoniakschlupf durch die Kombination von Entladungsstrecke und Katalysator

strecke gemäß Kurve 82 gegenüber der ausschließlichen Behandlung durch den Katalysatormodul gemäß Kurve 81 deutlich verringert wird. Damit ist also eine Wirkungsgrad erhöhung des SCR-Verfahrens belegt.

Durch die Beimischung des Kohlenwasserstoffs Ethen, der hinsichtlich seines plasmachemischen Verhaltens Modellcharakter für die z. B. in Dieselabgasen vorhandenen Kohlenwasserstoffe hat, zum vorhandenen Abgasgemisch kommt es zu einer weiteren Steigerung des Reduktionsgrades  $p$  bei der Kombination von Entladungsplasma und Katalysatormodul, so daß die Oxidation von NO zu  $\text{NO}_2$  in der Gasentladung effizienter abläuft. Hierzu sind in Fig. 9 die Kurve 91 für einen Katalysator und die Kurve 92 für die Zersetzungreaktion einer Entladung dargestellt. Der Reduktionsgrad  $p$  des Katalysators steigt mit einer Arbeitstemperaturerhöhung von 100°C auf 200°C von 1% auf 63%. Ohne nachgeschalteten Katalysator, d. h. mit der Gasentladungsstrecke allein, ist der Reduktionsgrad  $p$  gering und liegt unabhängig von der Temperatur  $T$  bei ca. 25%.

Es zeigt sich aus Kurve 94, daß hier mit geringem Energieaufwand für die Temperaturen 100°C und 130°C der Reduktionsgrad für NO mit 1% und 11% für den Katalysator allein durch Kombination von Gasentladung und Katalysator auf 69% und 83% gesteigert werden kann. Bei den angegebenen Temperaturen  $T$  von 160°C, 180°C und 200°C ist eine Verbesserung des Reduktionsgrades  $p$  von 27%, 47% bzw. 63% auf jeweils 95% erkennbar. Dabei wird auch der Ammoniakschlupf verringert, was sich im einzelnen aus Fig. 10 ergibt. Die in Fig. 10 als Ordinate dargestellte  $\text{NH}_3$ -Konzentration  $p$  in ppm entspricht dem Schlupf gemäß Fig. 7, wobei die Kurve 101 die Versuchsergebnisse mit einem Katalysator und die Kurve 102 die Versuchsergebnisse einer Kombination aus Entladungsmodul und Katalysator wiedergeben.

Ebenso wie bei den Experimenten ohne den Modellkohlenwasserstoff Ethen wird auch aus Fig. 10 deutlich, daß der Ammoniakschlupf durch die Kombination von Entladung und Katalysator gemäß Kurve 102 gegenüber einer ausschließlichen Behandlung durch den Katalysator gemäß Kurve 101 wesentlich verringert wird. Auch dies zeigt die Erhöhung des Wirkungsgrades beim vorgeschlagenen Verfahren im Vergleich zum Stand der Technik.

Die bei den vorstehend beschriebenen Untersuchungen an Modellabgasen gewählten Zusammensetzungen entsprechen der Grundzusammensetzung von Dieselabgas beim Betrieb eines Dieselmotors mit mittlerer Last. Insofern lassen sich die Ergebnisse übertragen, wobei die Anwendung des beschriebenen Verfahrens und der zugehörigen Vorrichtung für Dieselmotoren eine erhebliche Verbesserung gegenüber dem relevanten Stand der Technik ergibt. Der dafür notwendige Aufwand hält sich in Grenzen.

In Fig. 11 ist die konkrete Realisierung des beschriebenen Verfahrens und der zugehörigen Vorrichtung speziell bei einem Dieselmotor verdeutlicht:

Einem Motor 8 mit einer Vorrichtung gemäß Fig. 1 aus kombinierten Modulen 1 und 2 mit Gasentladungsstrecke einerseits und Katalysatorstrecke andererseits sind eine elektronische Regeleinheit 13 mit einem zugehörigen Netzteil zum Betrieb der Gasentladung und eine Einheit 14 zur Motorsteuerung zugeordnet. Mit 15 ist eine elektronische Steuerung der Einspritzung des Reduktionsmittels R, beispielsweise Harnstoff, und mit 16, 16' und 16'' sind Datenleitungen für digitale und/oder analoge Signale für die Regelung bezeichnet. Mit 17, 17' und 17'' sind Signalleitungen für Meßsignale bezeichnet.

Die Gasentladung im Abgas A und die Zugabe des Reduktionsmittels R werden in Abhängigkeit vom Motorzustand gesteuert. Der Motorsteuereinheit 14 ist ein perma-

nenter Datenspeicher 20, beispielsweise ein EEPROM, vorgeschaltet, in dem bekannte Kennlinienfelder des Motors 8 abgespeichert sind. Weiterhin sind Meßmittel für charakteristische Größen vorhanden: Ein Sensor 21 für eine elektrische Temperaturmessung ist für die Steuerung erforderlich, optional sind ein Sensor 22, vorteilhafterweise ein elektrochemischer oder optischer Sensor, zur Bestimmung der Konzentration des Reduktionsmittels R und weiterhin Sensoren 23, vorteilhafterweise elektrochemische oder optische Sensoren, zur Bestimmung der Konzentration von  $\text{NO}_x$  und HC, vorhanden.

Die Kombination der nichtthermischen Normaldruck-Gasentladung mit der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) oder ggfs. auch der selektiven katalytischen Zersetzung (SCD) erweist sich also als beachtliche Verbesserung für die Praxis der Abgasreinigung, wozu zusammenfassend nochmals auf die Fig. 9 hingewiesen wird: Aus der Summe der Ergebnisse für SCR ohne Plasmaaktivierung gemäß Kurve 91 und der Ergebnisse für Plasmabehandlung allein gemäß Kurve 92 folgt zwingend, daß der in Kombination erzielte Behandlungserfolg entsprechend Kurve 94 nicht auf die einfache additive Überlagerung zweier NO-Abbaumaßnahmen entsprechend Kurve 93 zurückzuführen ist. Tatsächlich führt erst der vorstehend im einzelnen beschriebene Prozeß mit einer räumlich und zeitlich getrennt erfolgenden Plasmaaktivierung zu einer Verstärkung des katalytischen Abbaus.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen in einem sauerstoffhaltigen Abgas, insbesondere zur Abgasreinigung eines Verbrennungsmotors oder einer anderen, mit fossilem Treibstoff betriebenen Maschine, wie insbesondere eines Dieselmotors, mit folgenden Verfahrensschritten:

- a) Das Abgas (A) wird zunächst in einer nichtthermischen Normaldruck-Gasentladung vorbehandelt,
- b) anschließend erfolgt eine selektive katalytische Reduktion (SCR) der oxidischen Schadstoffe unter Zugabe eines Reduktionsmittels (R)

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtthermische Normaldruck-Gasentladung eine dielektrisch behinderte Entladung ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtthermische Normaldruck-Gasentladung eine Corona-Entladung, insbesondere gepulste oder Gleichstrom-Corona-Entladung, ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtthermische Normaldruck-Gasentladung eine gepulst betriebene Glimmentladung ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zum Abbau von Stickoxiden (NO) durch die Gasentladung Stickstoffmonoxid (NO) zu Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) oxidiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Energieaufwand für die Oxidation von Stickstoffmonoxid (NO) in der Gasentladung durch im Abgas vorhandene oder dem Abgas zugesetzte Kohlenwasserstoffe gegenüber einer Oxidation ohne Zusätze gesenkt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) als Reduktionsmittel verwendet wird, so daß als Reaktionsprodukte Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) entstehen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeich-

net, daß der Grad der Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> unter 50% gehalten wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Grad der Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> über die der Gasentladung zur Verfügung gestellte Leistung in Abhängigkeit der Abgasparameter NO<sub>x</sub>-Massenstrom und HC-Massenstrom sowie der Katalysatormitteltemperatur geregelt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle von Motoren die Abgasparameter anhand des Kennlinienfeldes ermittelt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) Kohlenwasserstoffe (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) als Reduktionsmittel verwendet werden, so daß als Reaktionsprodukte Wasser (H<sub>2</sub>O), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Stickstoff (N<sub>2</sub>) entstehen.

12. Verfahren zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen in einem sauerstoffhaltigen Abgas, insbesondere zur Abgasreinigung eines Verbrennungsmotors oder einer anderen, mit fossilem Treibstoff betriebenen Maschine, wie insbesondere eines Dieselmotors, mit folgendem Verfahrensschritten:

- a) Das Abgas (A) wird zunächst in einer nicht-thermischen Normaldruck-Gasentladung vorbehandelt,
- b) anschließend erfolgt eine selektive katalytische Zerlegung (SCD) von in der Gasentladung aus den oxidischen Schadstoffen gebildeten Produkten.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei der selektiven katalytischen Zerlegung (SCD) Stickoxide (NO<sub>x</sub>) in Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Sauerstoff (O<sub>2</sub>) zerlegt werden.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgasbehandlung bei Temperaturen gestartet wird, die unterhalb der Einsatztemperaturen von katalytischen Prozessen ohne Plasmavorbehandlung liegen.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Betrieb der Gasentladung bei Temperaturen eingestellt wird, die oberhalb der Schwelltemperatur für die zu nutzenden katalytischen Prozesse ohne Plasmavorbehandlung liegen.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorvolumen gegenüber der Auslegung im Betrieb ohne Plasmavorbehandlung reduziert und die Gasentladung auch bei Temperaturen betrieben wird, die oberhalb der Schwelltemperatur für die zu nutzenden katalytischen Prozesse ohne Plasmavorbehandlung liegen.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkungsbereich der Abgasreinigung durch bevorzugte Kühlung vom Abgas (A) erweitert wird, dessen Temperatur oberhalb der Maximaltemperatur für die zu nutzenden katalytischen Prozesse liegt.

18. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen in einem Abgas, insbesondere zur Abgasreinigung eines Verbrennungsmotors oder einer anderen, mit fossilem Treibstoff betriebenen Maschine, wie eines Dieselmotors, mit den Verfahrensschritten gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 12 bzw. einem der Ansprüche 2 bis 11 oder 13 bis 17, gekennzeichnet durch eine Reihenschaltung wenigstens eines Moduls (1) mit einer Gasentladungsstrecke und wenigstens eines Moduls (2) mit einer Katalysatorstrecke.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekenn-

zeichnet, daß mehrere Einheiten (6) mit Modulen (1, 2; 1, 2; ...) aus jeweils einer Entladungs- oder Katalysatorstrecke im Wechsel hintereinander angeordnet sind.

20. Vorrichtung nach Anspruch 18 oder 19, zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1

bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung eines SCR-Katalysators für die Katalysatorstrecke das Reduktionsmittel (R) dem Abgas (A) an der Stelle zugeführt wird, an der die reduzierende Wirkung maximal und der Schlupf (s) des unverbrauchten Reduktionsmittels (R) minimal ist.

21. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel (R) zumindest vor der ersten nichtthermischen Normaldruck-Gasentladungsstrecke (1) dem Abgas (A) zugefügt wird, so daß es durch die Gasentladung aktiviert wird.

22. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel (R) nach der nichtthermischen Normaldruck-Gasentladungsstrecke (1) hinzugefügt wird, falls die Aktivierung durch die Gasentladung keinen Nutzen bringt.

23. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator (7) vorhanden ist, der zur Vorbehandlung des Reduktionsmittels (R) entweder in der Zuleitung (3) oder in der Abgasleitung (4) vor und/oder hinter der nichtthermischen Normaldruck-Gasentladungsstrecke (1) angeordnet ist.

24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel zur Regelung des Schlupfs unverbrauchter Reduktionsmittel vorhanden sind.

25. Vorrichtung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Reduktionsmittel am Ausgang der Abgasreinigungsanlage mit optischen oder elektrochemischen Sensoren gemessen wird.

26. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel zur Regelung der Gasentladungsleistung in Abhängigkeit vom NO<sub>x</sub>- und vom HC-Massenstrom im Abgas und von der Katalysatormitteltemperatur vorhanden sind.

27. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 24 und 26, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel zur Regelung der Zugabe des Reduktionsmittels in Abhängigkeit vom NO<sub>x</sub> und vom HC-Massenstrom im Abgas, von der Katalysatormitteltemperatur und von der Gasentladungsleistung vorhanden sind.

28. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 26 und 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Informationen über den NO<sub>x</sub> und den HC-Massenstrom einem Kennlinienfeld des Motors entnommen und von der Motorsteuerung zur Verfügung gestellt werden.

29. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 26 und 27, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung des NO<sub>x</sub>- und des HC-Massenstroms NO<sub>x</sub>- und HC-Konzentrationen mit optischen oder elektrochemischen Sensoren gemessen und zusammen mit Informationen über den Abgasmassenstrom weiterverarbeitet werden, die dem Kennlinienfeld des Motors entnommen und von der Motorsteuerung zur Verfügung gestellt werden.

30. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 26 und 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatormitteltemperatur elektrisch gemessen wird.

31. Motor, insbesondere Dieselmotor, mit einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 30 und mit einer Einheit zur Motorsteuerung, dadurch gekennzeichnet, daß der Einheit (14) zur Motorsteuerung eine Einheit (13) zur Regelung der Gasentladung und ggf.

eine Einheit (15) zur Steuerung der Zufuhr des Reduktionsmittels (R) zugeordnet ist.

Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

0

30

35

40

45

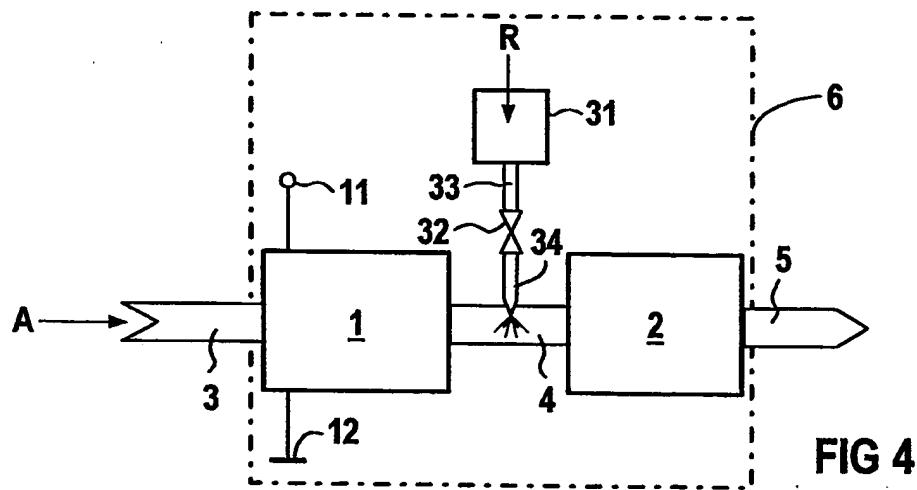
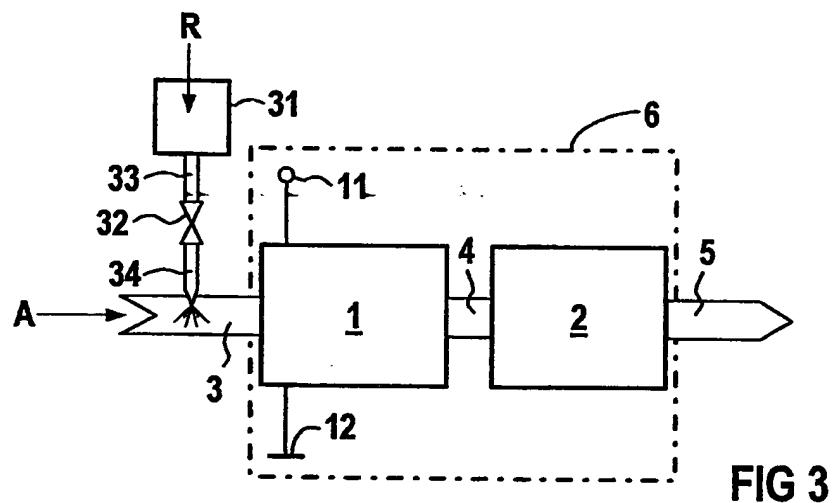
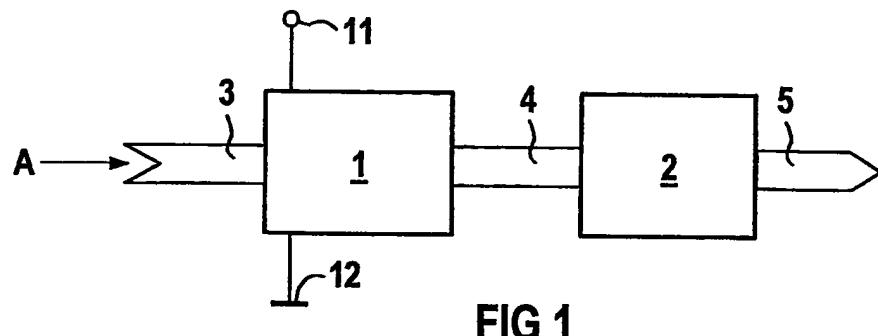
50

55

60

65

**- Leerseite -**



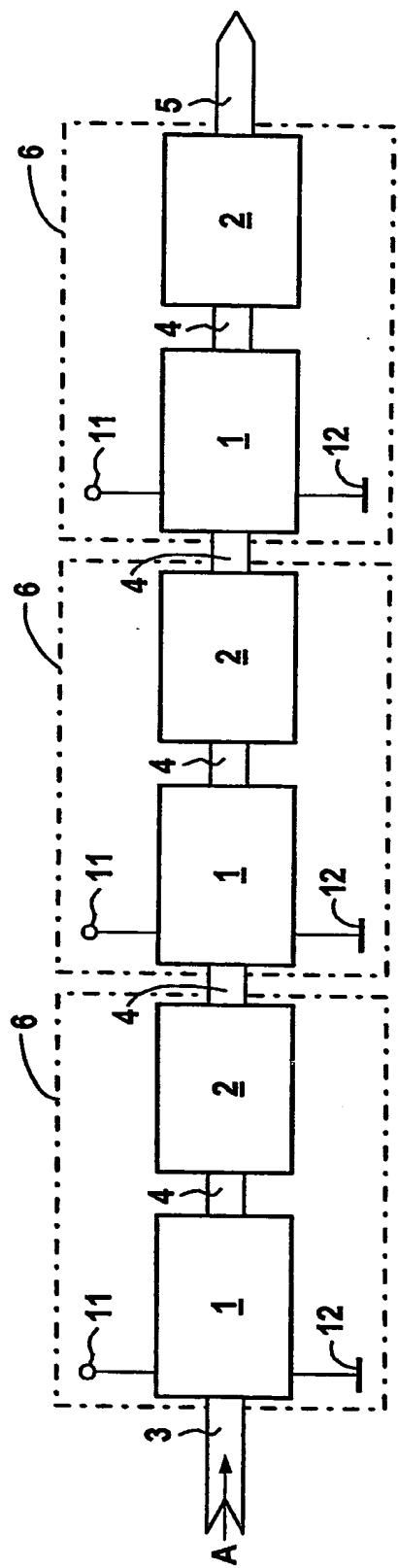


FIG 2

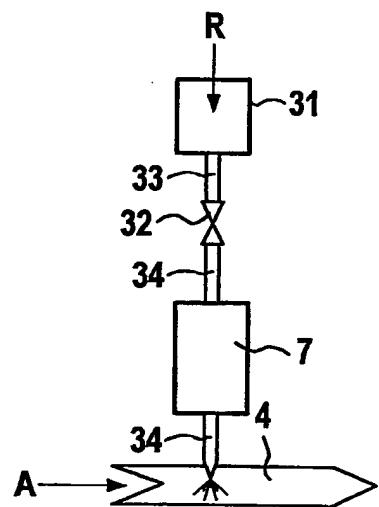


FIG 5

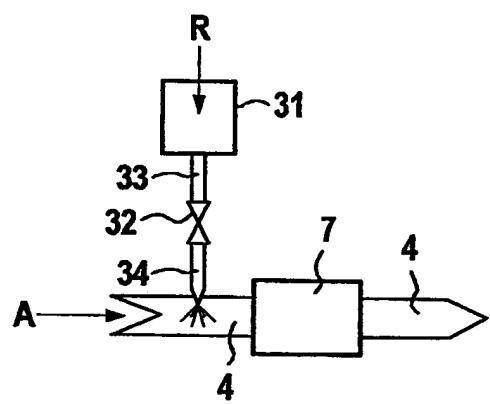


FIG 6

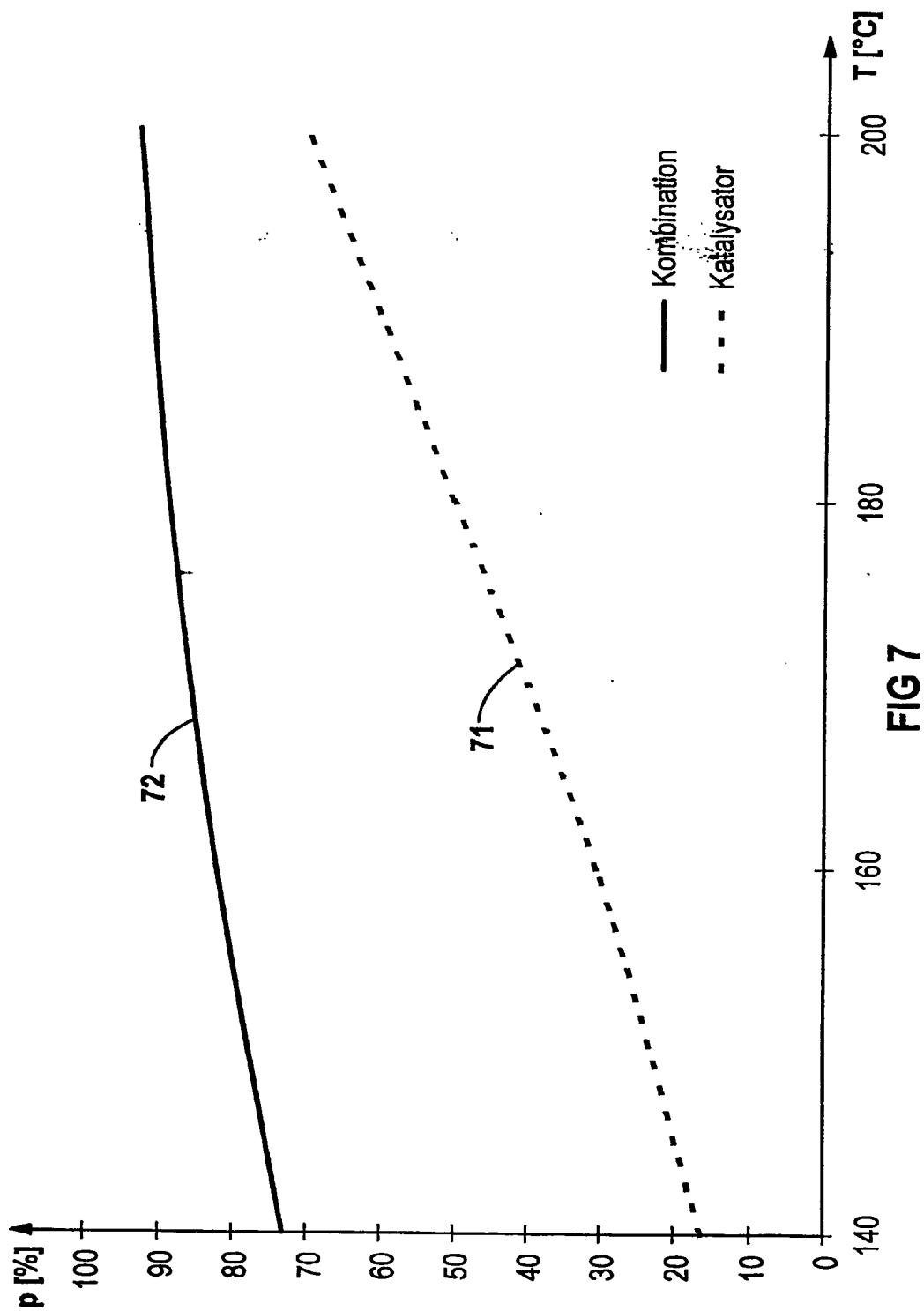


FIG 7

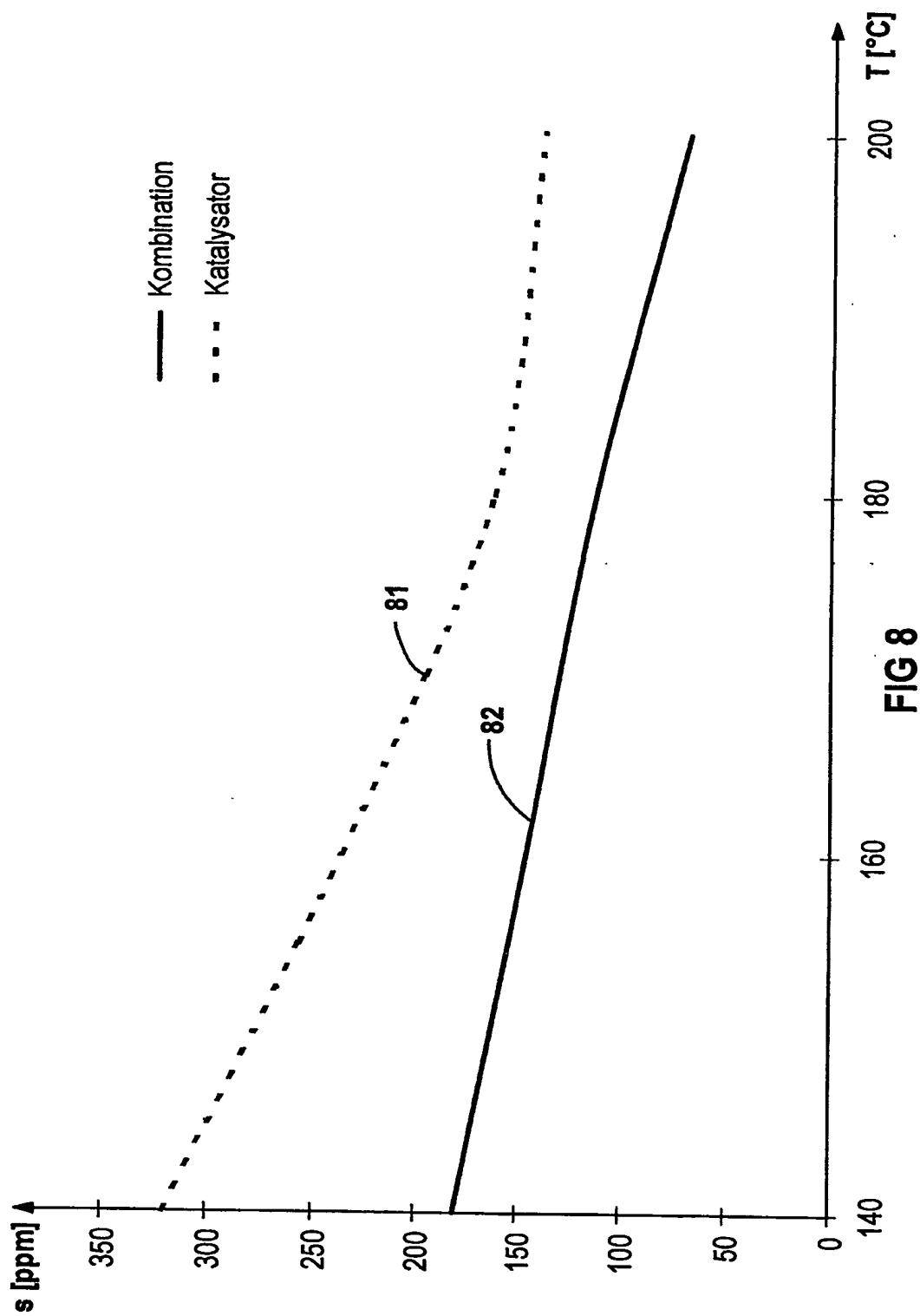


FIG 8

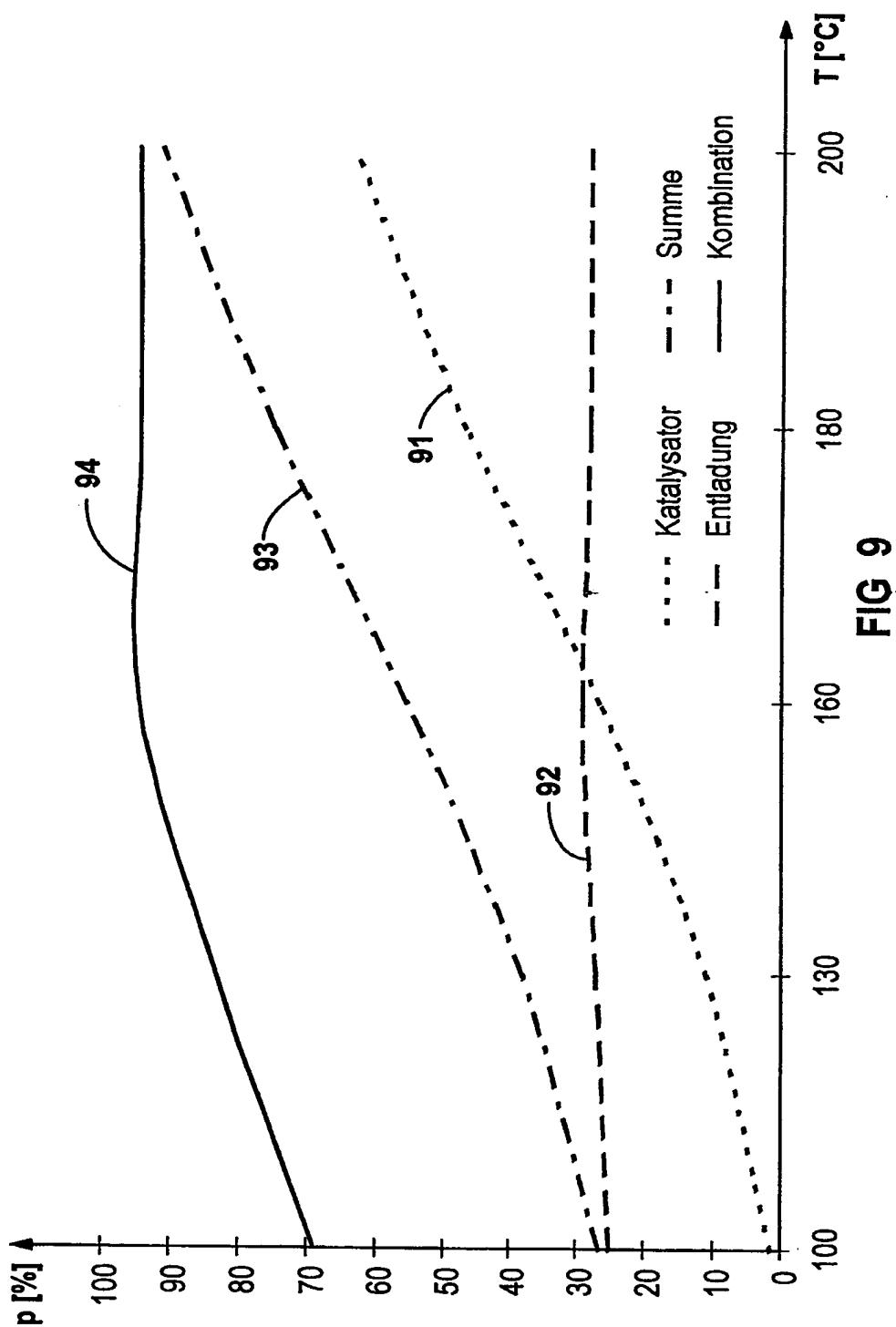
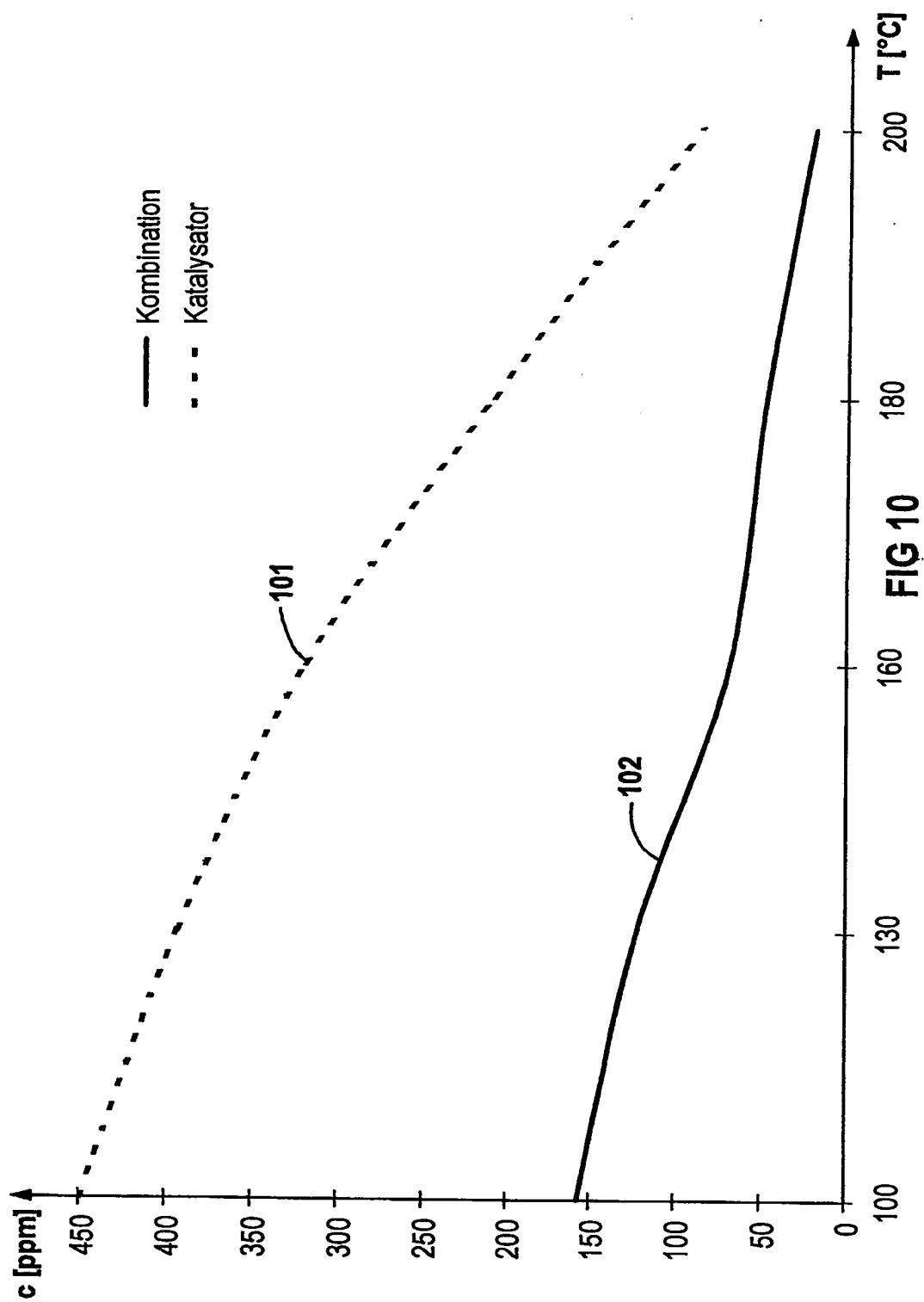


FIG 9



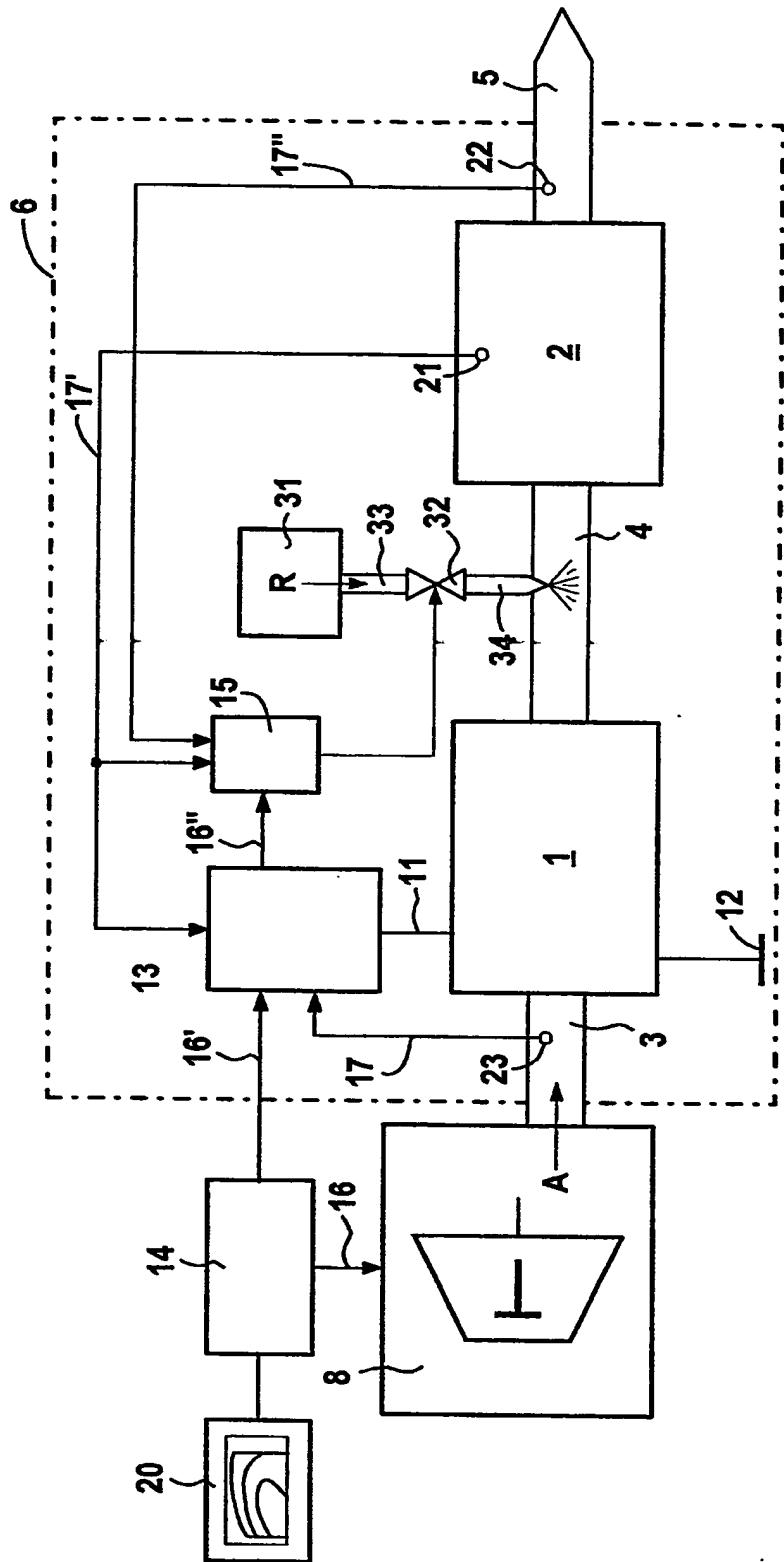


FIG 11

**Process and Facility for Destruction of Harmful Oxidic  
Substances in an Oxygen Containing Exhaust Gas as well as in the  
Engine Powered by It**

[Verfahren und Vorrichtung zur Vernichtung von oxidischen  
Schadstoffen in einem sauerstoffhaltigen Abgas sowie damit  
betriebener motor]

**Authors**

Hammer, Thomas, MSP, Dr. 91334 Hemhofen, Germany;  
Witzel Frank, MSCE, Dr. Lichtenfels, Germany  
Broeer, Stefan, MSP, Dr. 90443 Nuernberg, Germany

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

March 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Germany  
Document No. : DE 198 20 682 A 1  
Document Type : Patent  
Language : German  
Inventors : Hammer, Thomas, MSP, Dr. 91334  
Hemhofen, Germany; Witzel Frank,  
MSCE, Dr. Lichtenfels, Germany  
Broeer, Stefan, MSP, Dr. 90443  
Nuernberg, Germany

Applicant : Siemens AG, 80333 Munich, Germany  
IPC : B 01 D 53/86, B 01 D 53/94,  
F 01 N 3/20, and B 01 D 51/100  
Application Date : May 8, 98  
Publication Date : Nov 19, 98  
Foreign Language Title : [Verfahren und Vorrichtung zur  
Vernichtung von oxidischen  
Schadstoffen in einem  
sauerstoffhaltigen Abgas sowie  
damit betriebener motor]  
English Title : Process and Facility for  
Destruction of Harmful Oxidic  
Substances in an Oxygen Containing  
Exhaust Gas as well as in the  
Engine Powered by It

### Summary

A process and facility for destruction of harmful oxidic substances in an oxygen containing exhaust gas as well as in the engine powered by it.

Especially for the exhaust gas purification coming from internal combustion engines or other fossil fuel driven machines, it is proposed that exhaust gas (A) be first retained in a non-thermal normal pressure gas discharge and, subsequently, process it through selective catalytic reduction (SCR) for the harmful oxidic substances with the admixture of a suitable reduction substance (R) or by a selective catalytic decomposition (SCD). The process and facility for destruction of harmful oxidic substances is especially qualified and suitable for use especially in a diesel engine through switching in series in at least one module (1) with a gas discharge line segment and at least one module (2) with a catalytic converter line segment.

### Description

The invention refers to a process and facility for destruction of harmful oxidic substances in an oxygen containing exhaust gas, especially for exhaust gas purification of internal combustion engines or in other fossil fuel driven machines and

---

<sup>1</sup> Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

especially a diesel engine. Additionally, the invention refers to the use of a given process and the engine driven by ancillary equipment.

Exhaust gasses created in the combustion process are the main cause of emission of harmful substance into the environment.

Among them are especially nitrogen oxide, sulphur dioxide, hydrocarbons, carbon monoxide, carbon black, and similar materials. Especially for the Otto engine running with an air number  $A = 1$ , the three way catalytic converter, which effectively eliminates the nitrogen oxides, hydrocarbons, and carbon monoxide, is the state-of-the-art. This catalytic converter use is limited for use with the diesel engine and the lean Otto engine ( $A > 1$ ), since only the hydrocarbons and carbon monoxide are largely degraded; nevertheless, because of the high oxygen contents in the exhaust gas, the nitrogen oxide contents cannot be reduced. Up to the present, catalytic converters with sufficiently high harmful substance rate of decomposition and shelf life are not yet available for these types of engines.

There are various attachments, which remove the harmful substances from the diesel or the lean Otto engine, whereas the selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides is increasingly being talked about.

For the direct injection (DI) Otto engines, which run lean under a partial load, i.e. with excess of air ( $A>1$ ) however, written as ( $A=1$ ) when driven under full load, the hydrocarbons (HC) are under discussion as reduction substances which, however, have to be added in excess under the current state-of-the-art in order to achieve an effective reduction (see, for example, B. A.

Fritz, V. Pitchon: "The current state of research on automotive lean  $\text{NO}_x$  catalysis," Applied catalysis B: Environmental, Bd. 13, pp 1-15 (1997). The reason for that is that the hydrocarbons can also be catalytically oxidized by the oxygen contained in the exhaust gas. This process becomes more likely at higher temperatures and thus sets an upper limits of temperatures of, for example, 550 °C for the use with HC - SCR catalytic converters. The lower limit is given by the use of NO reduction and is, depending on the catalytic material 300 °C or higher.

Another concept for the DI Otto engines is linked with the term " $\text{NO}_x$  - storage catalytic converter" (see, for example, Automotive Engineering, Band 105, Issue 2, pp 133-135 (1997)). In this case, nitrogen oxide storing takes place in a lean operation, where it is catalytically reduced in the cyclically occurring short phases with extremely fat operation and thus higher hydrocarbon emission levels can be catalytically reduced. Also

according to this state of the technology, the hydrocarbons are not used efficiently.

A fast operation in diesel engines is not possible in principle. Therefore, ammonium is used here as a reduction substance, which is made available through the SCR process of a urea hydrolysis (ammonium SCR and urea SCR). Thus one can avoid, especially in the mobile operations that the ammonium must be carried along directly. In the practice, the nitrogen reduction rates reach more than 70 % in mobile operations. The special feature of the process is that urea must be carried along in a vehicle reserve tank. This process works at temperature ranges of 200 °C to a maximum of 550 °C.

Generally, it can also be determined that the SCR process can

/2

have problems in the warming up phase of the engine as well as in the low load range, for example, in city traffic, but also under full load conditions, when the exhaust gas temperatures can reach partially in excess of 600 °C.

Even with the plasma chemical processes and the appertaining equipment, such as described in DE-A-42 31 581, DE-A-44 16 676, WO-A97 / 03746 and the US 5 475 539 A, it is possible to reduce the nitrogen oxide from the engine exhaust gasses. In this

process, the so called non thermal normal pressure gas discharge is initiated in a plasma chemical reaction which then can result in a reduction in the nitrogen oxides.

Generally understood under the term "non-thermal normal pressure gas discharges" are such gas discharges which burn at normal pressure and in which the high energy electrons initiate plasma processes without substantially heating up the gas. This includes dielectric disabled ("quiet") discharges, corona discharges and pulse driven brush discharges (see, for example, B. Eliasson, U. Kogelschatz: "Non-equilibrium Volume Plasma Chemical Processing," IEEE Trans. Plasma Sci. Bd. 19, No. 6, pp 1063 - 1077 (1991). A special characteristic of this plasma chemical process is that the nitrogen oxides oxidize mainly to NO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> only to a small degree and are reduced to the desired N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> products at a relatively high energy expenditure. Neither did the US 3 983 021 A or the EP 0 659 465 A2 proposed combinations of gas discharge and catalytic converter in direct contact bring about any success. Among other things that it is based on is that a line of catalytic converters cannot be operated as dielectric because, in the presence of certain exhaust gas components such as, for example, heavy hydrocarbons, they generate a weak electrical conduction,

which makes it especially more difficult or even prevents the operation of calm discharges. Furthermore, there is an admix of a reduction substance that was not foreseen here or, it is unsuitable or can even be excluded for the purpose of purification of the vehicle exhaust gases. A specific formulation for an effective exhaust gas purification, especially at low temperatures, is not provided for in it. Based on the above, it is the goal of the invention to avoid all of the disadvantages of the plasma chemical process and the catalytic converter process for treating the exhaust gases while taking advantage of their strengths.

According to the invention the goal is solved by the process of using steps provided in patent Claim 1 or patent Claim 12. A device according to the invention is provided in the patent Claim 18 and for use in an engine according to Patent 31. Advantageous development of both alternative processes or of the ancillary equipment results from the sub claims.

Named in the invention are a reactor for operation of non-thermal normal pressure gas discharges, in the following also known in short as "gas discharge" like the dielectrically disabled discharges, pulsed direct current corona discharges, or pulsed brush discharges and a catalytic converter in the flow direction of the exhaust gasses through switching in series.

Also, in contrast to EP 659 465 A2, there is no direct contact between the plasma and the catalytic converter. Also in contrast to EP 659 465 A2 it is because of the preferred use of the invention for the reduction of NO in oxidizing atmosphere such as, for example, in diesel exhaust gas, the addition of reduction substance is foreseen either before the gas discharge or before entering the catalytic converter. That does not limit the use of the invention to diesel exhaust gasses, but makes possible an efficient reduction of the harmful oxidic substances

/3

such as, for example, nitrogen oxide (NO) or nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ), that means in general ( $\text{NO}_x$ ) in all oxidizing environments. In case of the invention, the pre-treatment of the exhaust gas is used in the gas discharge as "activation" for the selective catalytic reduction. The latter has been used successfully for many years for purification of the flue gas (smoke from chimneys) at electric power stations. Within the scope of the invention, induced by the gas discharge, for example, one part of the NO to  $\text{NO}_2$  can be oxidized first, which is possible with the use of a suitable reactor design and reactor operations, for example, corresponding to DE 195 25 749 A1 or DE 195 25 754 A1 it is possible with a low energy expenditure, whereby the

remaining NO, together with the nitrogen dioxide is subsequently reduced.

The invention was based on the surprising recognition that the actually undesirable NO oxidation product NO<sub>2</sub> is not only much faster in the selective catalytic reaction but, above all, at low temperatures, as the NO is degraded, it also makes it possible to maintain the NO degradation at below the otherwise required temperatures. As reaction products of a selective catalytic reduction from NO and NO<sub>2</sub> with NH<sub>3</sub> as reduction medium is H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> with use of the hydrocarbons (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), we can additionally expect CO<sub>2</sub> to be a reduction substance. Other activities are also possible: Thus even less stable products, which allow for a selective catalytic reduction below the originally possible temperatures of reduction substances, can be formed through the gas discharge from the reduction substance. The energy consumption for oxidation of NO to NO<sub>2</sub> by the gas discharge can also be reduced, other than by a reactor improvement measures, in that the hydrocarbons are made available in the gas exhaust in a concentration which about corresponds to that of NO. This can take place through control of the combustion process or subsequent injection into the hot gas exhaust. In using the HC - SCR catalytic converters, this

can be at the same time a reduction medium. This can then as well apply to individual, preferred double bonds or oxygen containing hydrocarbon or a mix of various hydrocarbons, such as gasoline or diesel fuel, for the improved NO oxidation as also for the selective catalytic reduction.

The average energy consumption can, therefore, be held low within the scope of the invention so that the gas discharge is guided through a family of characteristics in dependence on engine load and revolutions per minute as well as on catalytic converter medium temperature. No discharge operation is necessary for a selective catalytic reduction of NO above the distention temperature; under that level, the energy input per mass unit of the  $\text{NO}_x$  in the exhaust gas increases with the dropping temperature since, at the same amount of the reduction rate at the same level, more NO has to be converted to  $\text{NO}_2$ . In order to promote the joint reduction of NO and  $\text{NO}_2$  and to avoid the buildup of ammonium nitrate which in contrast takes place in the slow reactions of  $\text{NO}_2$  with  $\text{NH}_3$ , the conversion degree here will be advantageously and continuously below 50 % or the starting NO contents.

For the case that the reduction substance from the gas discharge is added, one must pay attention that in the gas discharge

operation, the reduction substance is not degraded but only activated. When this is ensured, other advantages can come to light within the scope of the invention in comparison to other proposals: although, an oxidation catalyst would be entirely in position to oxidize a limited amount of NO to NO<sub>2</sub> at higher temperature. At the same time, however, the reduction

/4

substance required in a downstream SCR catalytic converter such as, for example, the hydrocarbon and CO contained in the exhaust gas, will be almost completely removed from the gas exhaust and the degree of conversion from NO to NO<sub>2</sub> would increase in a disadvantageous manner with increasing temperature. Especially for the activation of the reduction substance then, it opens up then the gas discharge possibilities which, until now, could not be realized using catalytic measures alone.

Advantageously then, the activation leads to a lower distention temperature for the catalytic process, than would be necessary in the usual gas discharge. It is essential in this respect that the activation of the harmful substances of the reduction media or other components of the gas exhaust in the gas discharge is possible at a temperature range which is far above that in a selective catalytic reaction. That opens up the

possibility that gas exhaust from the catalytic handling, that is to say, for example, in the gas discharge, is left to cool off and thus additionally expands the operating range for the catalytic reduction. Since the loss of heat at high temperatures is greater than at low temperatures, the hot gas exhaust, which could damage the catalytic converter or in which a reduction would not be possible because of the catalytic oxidation of the reduction substance, should be cooled off to a greater degree than the one whose temperatures are only slightly above the distention temperature for the catalytic process.

Another advantage of the invention is that the opening of additional reaction channels, such as those named above, leads even during the temperature interval of normal catalytic activity to increased rates of reduction. These increased reduction rates, which are not visible in the normal design for a maximum reduction rate in an active temperature interval, however, make possible scaling down of the catalytic converter volume at the same gas exhaust mass flow or the handling of a larger gas exhaust mass flow at the same catalytic converter volume.

In more recent examinations, the catalytic converters were also tested for selective catalytic decomposition (SCD) of harmful substances in which no reduction substance is required. In

combination with an earlier noted plasma activation, an operational range of such catalytic processes for harmful substance removal can be expanded. It also applies here that, in contrast to current postulations, the plasma is not in contact with the catalytic wall materials. First, it would limit us in the choice of catalytic substance and, second, it could be advantageous to leave time for chemical reaction between the several handling steps.

Additional details and advantages of the invention result from the following figures description of examples on basis of the drawings with respect to the patent claims. They show

**Fig. 1** the processing principle,

**Fig. 2** a modification of **Fig. 1**,

**Fig. 3** and **Fig. 4** possibilities of exhaust gas preparation,

**Fig. 5** and **Fig. 6** possibilities of reduction substance preparation,

**Fig. 7** to **Fig. 10** projection of the test results for making the invention clearer, as well as

**Fig. 11** an engine driven by the described process.

The same units in the figures, have the same or corresponding reference signs. The figures were in part written jointly.

**Fig. 1**, represents the processing principle in the form of a simple switching in series of individual function modules for purification of gas exhausts A: The gas exhaust A is introduced

/5

through the feed line 3 into a module 1, which has a gas discharge line segment and connections 11 and 12 to the electrical power supply of the gas discharge. After the activation, the exhaust gas A is supplied through the connecting line 4 into an SCR or an SDC catalytic converter containing module 2. The discharge gas A is released into open air, after the catalytic purification, through the main line 5 as, for example, from an exhaust pipe of a vehicle.

In **Fig. 2** an increase of the efficiency rate is expected, a larger number of individual modules 1 and 2 from each one gas discharge line segment and one catalytic converter line segment are being switched alternatively in line. Thus, switched in series, several units 6 from one gas discharge module 1 and one each catalytic converter module 2 with the connecting lines required for it are available there.

**Fig. 3** foresees the first possibility of preparation of exhaust gas A: By providing controlled doses of the additive reduction substance R by means of a reserve tank 31, a dose adjusting valve 32, feed lines 33 and a suitably designed probe 34 placed

before the gas discharge module 1, the principle of this emphasized process will be improved to be true to actual practice. The type of the probe 34 for introduction into the flow of the exhaust gas A depends on the type of preparation of the reduction substance R, which can be either liquid or gaseous. In the configuration according to **Fig. 2**, a reduction medium addition of each gas discharge module 1 can be controlled separately.

Foreseen in **Fig 4** is an alternate possibility of the exhaust gas preparation: Here, the reduction substance R is added between the gas discharge module 1 and the catalytic converter 2. In its realization as a configuration according to **Fig. 2** with switching in series and a multiple of each consisting of the gas discharge line segment and catalytic converter line segment consisting units, the addition of the reduction substance can be controlled separately for each of the units 6.

Shown in **Fig. 5** and **6** are the possibilities of preparing the reduction substance R, for each of which a preparation module 7 is available. Specifically, the preparation in **Fig 6** takes place in the feed line 3 for the exhaust gas A. The preparation module 7 can also contain a catalytic converter or a gas discharge line segment. In contrast, in **Fig. 6**, the preparation takes place in the gas discharge line 4.

**Fig. 7** shows the NO reduction rate  $p$  in % as a function of the gas discharge temperature  $T$  in °C, wherein the ammoniac is used as a reduction substance, and a simple combination of gas discharge module 1 and SCR catalytic converter module 2 according to **Fig. 1** was used. The gas mixture treated as gas discharge A consisted of 82% of  $N_2$ , 13% of  $O_2$  5% of  $H_2O$ , 500 ppm of NO and 500 ppm of  $NH_3$ . The velocity in the catalytic converter module 2 was  $11,000\text{ h}^{-1}$ . The reduction medium R was mixed in before the gas discharge module 1. The curve 71 shows the results with a catalytic converter, the curve 72 the test results of a combination of gas discharge and a catalytic converter.

**Fig. 8** shows the ammoniac slippage in ppm as function of the temperature  $T$  in °C in the processes according to **Fig. 7**. The term "slippage" here is understood to mean the unused part of the reduction substance, wherein a measure for the degree of efficiency is defined. Since the quantity of the reduction substance R in general is adjusted to the consumption, a low rate slippage is given for the efficiency rate. The curve 81 provides the test results with a catalytic converter, the curve 82 provides the test results with a combination of gas discharge and a catalytic converter.

In a corresponding manner both, the  $\text{NO}_x$  reduction rate  $p$  in **Fig.** 9 and the  $\text{NH}_3$  concentration  $c$  in **Fig. 10** are given in ppm as function of the gas discharge temperature  $T$  in  $^{\circ}\text{C}$

/6

under the same marginal conditions as in **Fig. 7**, nevertheless, represented here with an additional hydrocarbon admixture of 500 ppm of ethane. The curves 91 and 92 then reflect the results with a catalytic converter or, as the case may be, a discharge; in contrast, the curve 93 finally shows the combination of gas discharge and a catalytic converter in the proposed operating mode.

On hand of the **Fig 1 to 6** described configurations, one can use a catalytic converter from the field of power station de-  
on, which uses  $\text{NH}_3$  as a reduction substance. One can  
cation dip-coated ZSM 5 Zeolites, which work with  
 $(\text{C}_x\text{H}_y)$  as a reduction medium but also may have a  
an SCD catalytic converter. One can also use, for  
unburned hydrocarbons, which are a component part of  
every gas exhaust of a combustion engine. Additionally, those  
catalytic converters can be used which, based on the selective  
catalytic conversion (SCR), can reduce nitrogen oxides with any  
desired reduction medium. In almost all cases, this process

will be more efficient and already take place at low temperatures when the exhaust gas has been activated by an energy efficient gas discharge process for catalytic purification.

All proved substances from the field of nitrogen oxides selective catalytic reduction such as, for example, ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), urea ( $\text{H}_2\text{NCO}$ ), or hydrocarbons ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ) can also be considered to be reduction media. But also such substances which, until now, have not been used for the NO reduction but are suitable for the  $\text{NO}_2$  reduction or for an NO reduction in presence of  $\text{NO}_2$ , are possible. The reduction media R can be brought in before the gas discharge, as well as after the gas discharge. The introduction of the gas discharge module leads also, in addition to  $\text{NO}_2$  buildup, to an activation of the reduction substance by gas discharge. It is also possible to pre-treat the reduction medium R in a gas discharge module catalytic converter connected in series either in the feed line of the reduction medium or after the addition of the reduction substance in the gas exhaust line as is done, for example, in case of the urea hydrolysis.

The previously noted aspects are supported by experimental test results, which have been carried out with a simple switching in

series of dielectrically disabled discharge and an SCR catalytic converter: in these measurement, a catalytic converter from the field of power station de-nitrogenation with ammoniac as reduction substance has been used.

Drawn in the **Fig. 7 to 10** are the measured curves of the process according to this invention as a function of temperature T in comparison to the known curves of catalytic converters and a separate normal pressure discharge. In all cases, it resulted in distinct improvements.

Individual details of **Fig. 7** show by the comparison of curve 72 and curve 71 that at a given space velocity of approx.  $11,000 \text{ h}^{-1}$  the reduction rate p of the nitrogen oxide at a temperature of 200 °C will be increased from 70% to 90% and at a temperature of 180 °C from 50% to 88%. Even at the temperature of 140 °C and 160 °C, that is, outside the known active temperature windows (170 °C - 430 °C), the gas discharge combined in a series module of the catalytic converter will achieve a reduction rate p of 72% or, as the case may be 81%. In an increase in temperature to 250 °C, the nitrogen oxides are reduced 90% already without the discharge module. Switching in the discharge module will increase the reduction rate to 95%.

It can be seen from Fig. 8 that the ammoniac slippage will be significantly reduced by the combination of discharge line segment and the catalytic converter line segment according to

/7

curve 82 in contrast to the exclusive treatment in the catalytic converter module according to curve 81. That provides evidence of the increased rate of effectiveness of the SCR process.

The admixture of an ethane hydrocarbon, which in view of its plasma chemical behavior, has a model character, for example, for the hydrocarbons available from the diesel exhaust gas, the available gas exhaust mix leads to further increase in the reduction rate p with the combination of the discharge plasma and the catalytic converter module so that the oxidation of NO to NO<sub>2</sub> runs more efficiently. For this purpose, the curve 91 in Fig. 9, shows a catalytic converter and the curve 92 shows the decomposition reaction of the discharge. The reduction rate p of the catalytic converter goes up from 1% to 63% as the work temperature increases from 100 °C and 200 °C,. Without the downstream catalytic converter, that is, with the gas discharge alone, the reduction rate p is low and it is outside the temperature T by approx. 25%.

From the curve 94, it can be seen that here, with a small energy expenditure at temperatures of 100 °C and 130 °C, the reduction rate, which is NO with 1% and 11% with a catalytic converter alone, can be increased by the combination of gas discharge and catalytic converter to 69% and 83%. At the given temperatures T of 160 °C, 180 °C, and 200 °C, the improvement of the reduction rate p of 27%, 47% or, as the case may be, 63% to 95% in each case is recognizable. Hereby the ammoniac slippage is also reduced, as can be observed in detail in Fig. 10. The NH<sub>3</sub> concentration p represented in Fig. 10 as an ordinate, corresponds to the slippage according to Fig. 7, whereas the curve 101 reflects the test results with a catalytic converter and the curve 102 shows the test results of a combination consisting of a discharge module and a catalytic converter. Just as in the experiments without the model hydrocarbon ethane, is also apparent from Fig. 10 that the ammoniac slippage is substantially reduced by the combination of the discharge and catalytic converter according to curve 102, in contrast to an exclusive treatment in the catalytic converter according to curve 101. This also shows the increase in the efficiency rate of the proposed process in comparison to the state of the art of technology.

The examinations on the model gas discharge selected combinations correspond to the basic combination of a diesel exhaust gas in operation of a diesel engine at a medium load as described above. To the extent that the results can be repeated, whereby the use of the described process and the ancillary devices for diesel engines provide for a substantial improvement when compared to the relevant state of the technology. The expense necessary for it is within the bounds. The specific realization of the process and the ancillary devices described in **Fig. 11** are especially evident in case of the diesel engine:

An electronic regulator unit **13** with an ancillary net section to operate the gas discharge and a unit **14** controlling the engine are associated with the engine **8**, which has a device according to **Fig.1** of combined modules **1** and **2** on the one hand and a gas discharge line and a catalytic converter line on the other hand. Labeled with No. **15** is an electronic fuel injection control of the reduction substance R, fore example, urea, and numbers **16**, **16'**, and **16''** are data lines for digital and / or analogue signals for the controls. Labeled with No. **17**, **17'**, and **17''** are signal lines for measuring signals.

The gas discharge in gas exhaust A and the addition of the reduction substance R are controlled in dependence on the motor condition. The engine control unit 14 is a permanent data

/8

storage 20, for example, an EEPROM, connected in series, in which known families of characteristics of the engine 8 are stored. Furthermore, measuring devices for characteristic sizes are available: a sensor 21 for electrical temperature measuring is essential for the control system; optional are a sensor 22, which is advantageously an electro-chemical or an optical sensor, for determination of the concentration of reduction substance R and, furthermore, a sensor 23, preferably electro-chemical or optical sensors for determination of the NO<sub>x</sub> and HC concentrations.

The concentration of non-thermal normal pressure gas discharge with the selective catalytic reduction (SCR) or, as the case may be, the selective catalytic decomposition (SCD) have also been demonstrated to lead to a considerable improvement for the practice of exhaust gas purification, for which purpose one is referred again to the summary in Fig. 9. From the total of results for SCR without plasma activation according to curve 91 and the results for plasma treatment alone, according to curve 92 it follows urgently that the treatment success achieved

through the combination corresponding to curve 94 does not go back to a simple additive overlap of two NO decomposition measures corresponding to curve 93. Actually, it leads primarily to individually described processes with a spatially and chronologically separated occurring plasma activation for intensification of the catalytic decomposition.

#### Patent Claims

A process and facility for destruction of harmful oxidic substances in an oxygen containing exhaust gas, especially for the exhaust gas purification of internal combustion engines or other fossil fuel driven machines such as, especially a diesel engine, using the following process steps:

- a) The exhaust gas (A) is first pre-treated in a non-thermal normal pressure gas discharge,
  - b) Subsequently, it is followed by a selective catalytic reduction (SCR) of the harmful oxidic substance with the addition of a reduction substance (R)
2. Process according to the Claim 1 is characterized in that the non-thermal normal pressure gas discharge is a dielectrically disabled discharge.
3. Process according to the Claim 1 is characterized in that

the non-thermal normal pressure gas discharge is a corona discharge, especially a pulsed or direct current corona discharge.

4. Process according to the Claim 1 is characterized in that the non-thermal normal pressure gas discharge is a pulse driven brush discharge.

5. Process according to the Claims 1 to 4 is characterized in that for the decomposition of nitrogen oxide (NO) through the exhaust gas discharge, nitrogen monoxide (NO) is oxidized to a nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>).

6. Process according to the Claim 5 is characterized in that the energy expenditure for the oxidation of nitrogen monoxide (NO) in the gas discharge through the in exhaust gas contained or to the exhaust gas added hydrocarbons are reduced against an oxidation without admixture.

7. Process according to the Claims 5 and 6 is characterized in that in a selective catalytic reduction (SCR), ammoniac (NH<sub>3</sub>) is used as a reduction substance so that it gives rise to reaction products water (H<sub>2</sub>O) and nitrogen (N<sub>2</sub>).

8. Process according to the Claim 7 is characterized in that

/9

the rate of oxidation from NO to NO<sub>2</sub> is kept under 50%.

9. Process according to the Claim 8 is characterized in that the rate of oxidation from NO to NO<sub>2</sub> is regulated over the yield made available from the gas discharge in dependence on the exhaust gas meter NO<sub>2</sub> mass flow and HC mass flow, as well as the catalytic converter average temperature.

10. Process according to the Claim 9 is characterized in that in case of engines with exhaust gas, parameters will be determined on basis of the family of characteristics.

11. Process according to Claims 1 to 6 is characterized in that in case of a selective catalytic reduction (SCR) hydrocarbons (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) are used as reduction substances so that they give rise to reaction products water (H<sub>2</sub>O) carbon oxide (CO<sub>2</sub>) and nitrogen (N<sub>2</sub>).

12. Process for destruction of harmful oxidic substances takes place in an oxygen containing exhaust gas, especially for exhaust gas purification of the combustion engine or another fossil fuel driven machine such as, for example, a diesel engine using the following process steps:

- a) The exhaust gas (A) is first pre-treated in a non-thermal normal pressure gas discharge,
- b) Subsequently, it is followed by a selective catalytic decomposition (SCD) of the products formed from the

harmful oxidic substance created in the gas discharge.

13. Process according to the Claims 1 to 6 is characterized in that in case of selective catalytic decomposition (SCD), nitrogen oxide ( $\text{NO}_x$ ) ( $\text{CO}_2$ ) in nitrogen ( $\text{N}_2$ ) and oxygen ( $\text{O}_2$ ) are decomposed.

14. The process according to one of the above described claims is characterized in that the exhaust gas handling is initiated at temperatures, which are below the application temperature of the catalytic processes without plasma pre-treatment.

15. Process according to the Claim 14 is characterized in that the gas discharge operation is regulated at temperatures, which are above the distension temperature of the catalytic processes to be used without plasma.

16. Process according to the Claim 14 is characterized in that the catalytic converter volume, compared to the design in an operation without plasma pre-treatment, reduces and the gas discharge take place, even above distention temperatures for the catalytic processes to be used without plasma.

17. Process according to the Claim 14 is characterized in that the range of influence of the exhaust gas purification through the preferred cooling of gas exhaust (A) is expanded and its temperature is above the maximum temperature of the catalytic processes to be used.

18. Device for carrying out a process for destruction of the harmful oxidic substances, especially for exhaust gas purification of a combustion engine or another, fossil fuel operating machine, such as diesel engine, with the processing steps according to Claim 1 or Claim 12 or, as the case may be, Claims 2 to 11 or 13 to 17, is characterized by switching in series of at least one module (1) with a gas discharge line segment and at least one module (2) with the catalytic converter line segment.

19. Process according to the Claim 14 is characterized in that

/10

several units (6) with modules (1, 2; 1, 2; ....) from each of a discharge- or catalytic converter line segment are alternatively arranged behind each other.

20. The device according to Claims 18 or 19, for completing the process according to the Claims 1 to 11, is characterized in that in using an SCR catalytic converters for the catalytic converter line segment of the reduction substance (R), the exhaust gas (A) is supplied at the point at which the reducing effect is at maximum and the slippage of the unused reduction substance is minimal.

21. The device according to the Claim 20 is characterized in that the reduction substance (R) is added at least before the

first non-thermal normal pressure gas discharge line segment (1), so that it becomes activated by the gas discharge.

22. The device according to the Claim 20 is characterized in that the reduction substance (R), is added after non-thermal normal pressure gas discharge line segment (1), in case the activation by gas discharge does not provide for any benefits.

23. The device according to the Claim 20 is characterized in that a catalytic converter (7), which is placed for pre-treatment of the reduction substance (R) either in the supply line (3) or in the exhaust gas line (4) before and / or after the non-thermal normal pressure gas discharge line segment (1).

24. The device according to the Claims 18 to 23 is characterized in that the means to regulate the slippage of unused reduction substance are available.

25. The device according to the Claim 24 is characterized in that the concentration of the reduction substances at the exit of the exhaust gas purification device is measured with optical or electrochemical sensors.

26. The device according to the Claims 18 to 24 is characterized in that the means to regulating the gas discharge performance in dependence on NO<sub>x</sub>- and HC- mass flow in the exhaust gas and catalytic converter average temperature are present.

27. The device according to the Claims 18 to 24 is characterized in that the means to regulating the admixture of the reduction substance in dependence on NO<sub>x</sub>- and HC- mass flow in the exhaust gas, in the catalytic converter average temperature, and the gas discharge performance, are available.

28. The device according to the Claims 26 to 27 is characterized in that the information on NO<sub>x</sub>- and HC- mass flow is taken from the engine family of characteristics and made available from the engine controls.

29. The device according to the Claims 26 to 27 is characterized in that the determination of NO<sub>x</sub>- and HC- mass flow NO<sub>x</sub>- and HC-concentrations is measured with optical or electro-chemical sensors and further processed together with the information on the exhaust gas flow taken from the engine family of characteristics and made available from the engine controls.

30. The device according to the Claims 26 to 27 is characterized in that the catalytic converter average temperature is measured electrically.

31. The engine and, especially, the diesel engine with a device according to one of the Claims 18 to 30 and a unit for engine control is characterized in that the unit (14) for engine control is associated to a unit (13) for controlling the gas

discharge or, as the case may be, a unit (15) for controlling the supply of the reduction substance (R)

-----  
Attached hereto are 8 pages of drawings  
-----

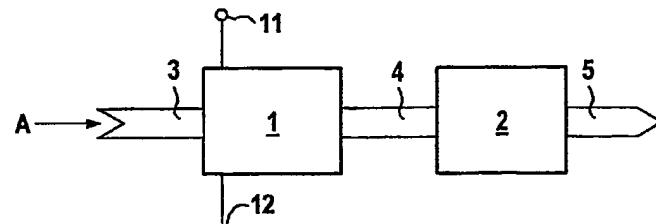


FIG 1

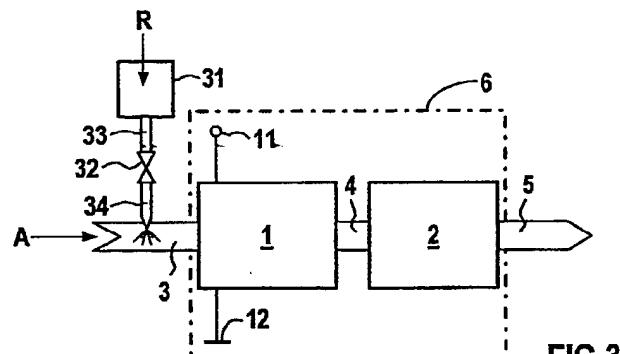


FIG 3

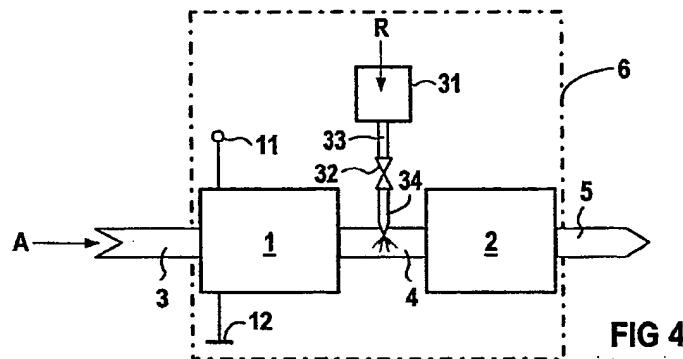


FIG 4

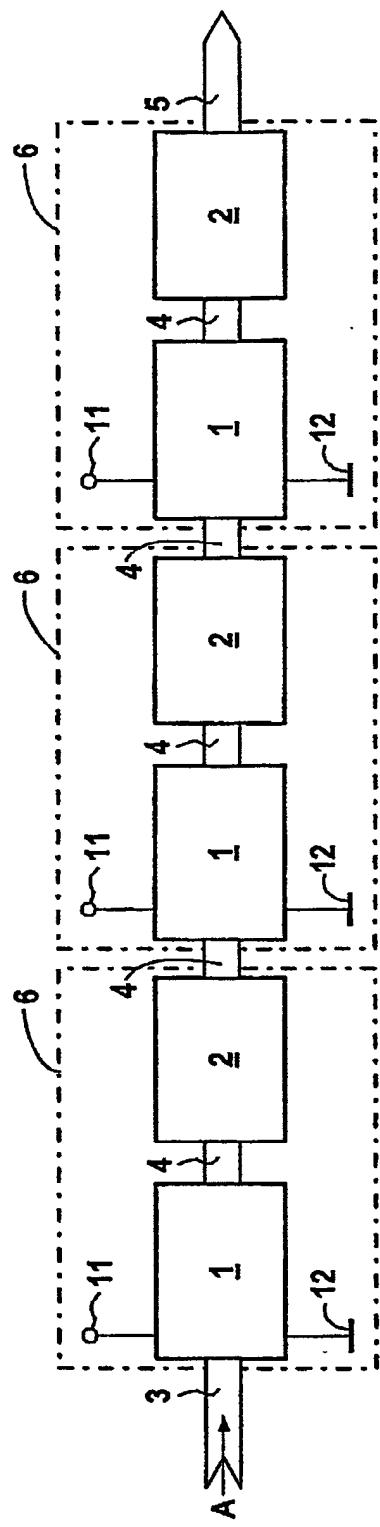
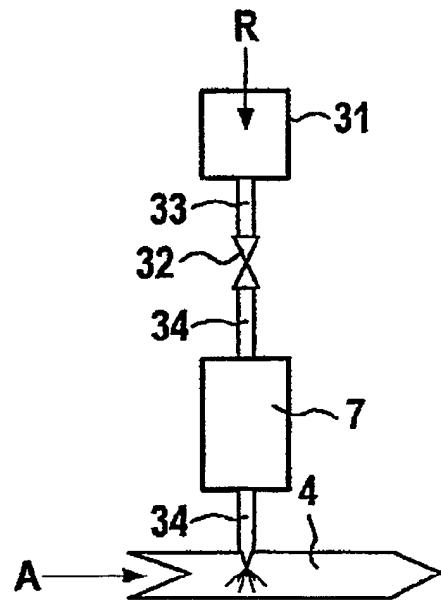
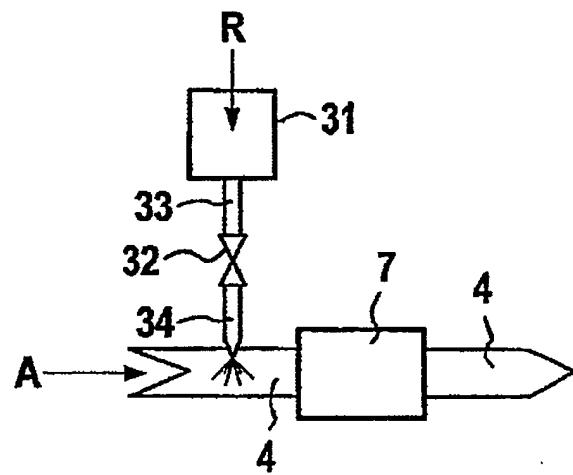


FIG 2



**FIG 5**



**FIG 6**

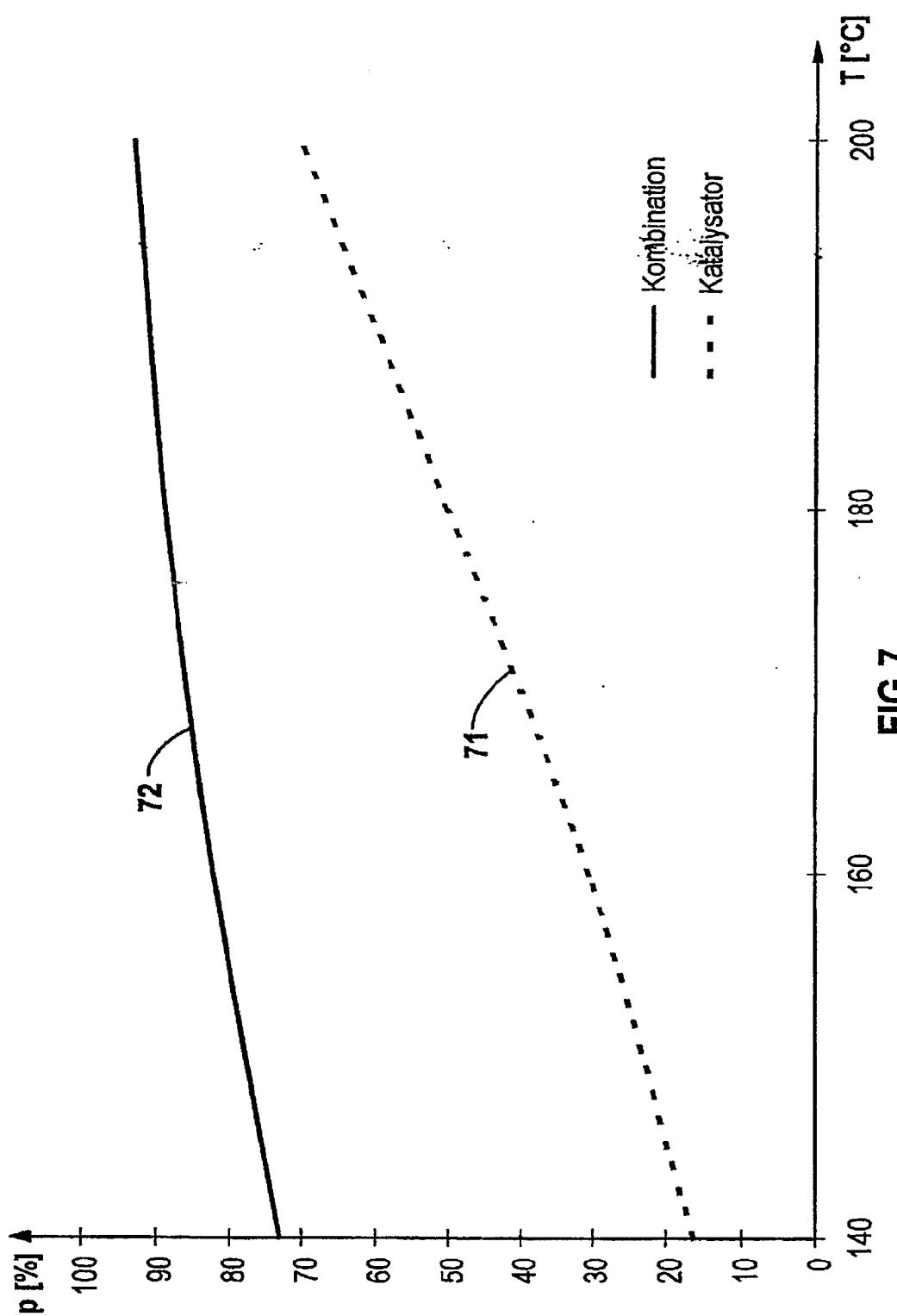


FIG 7

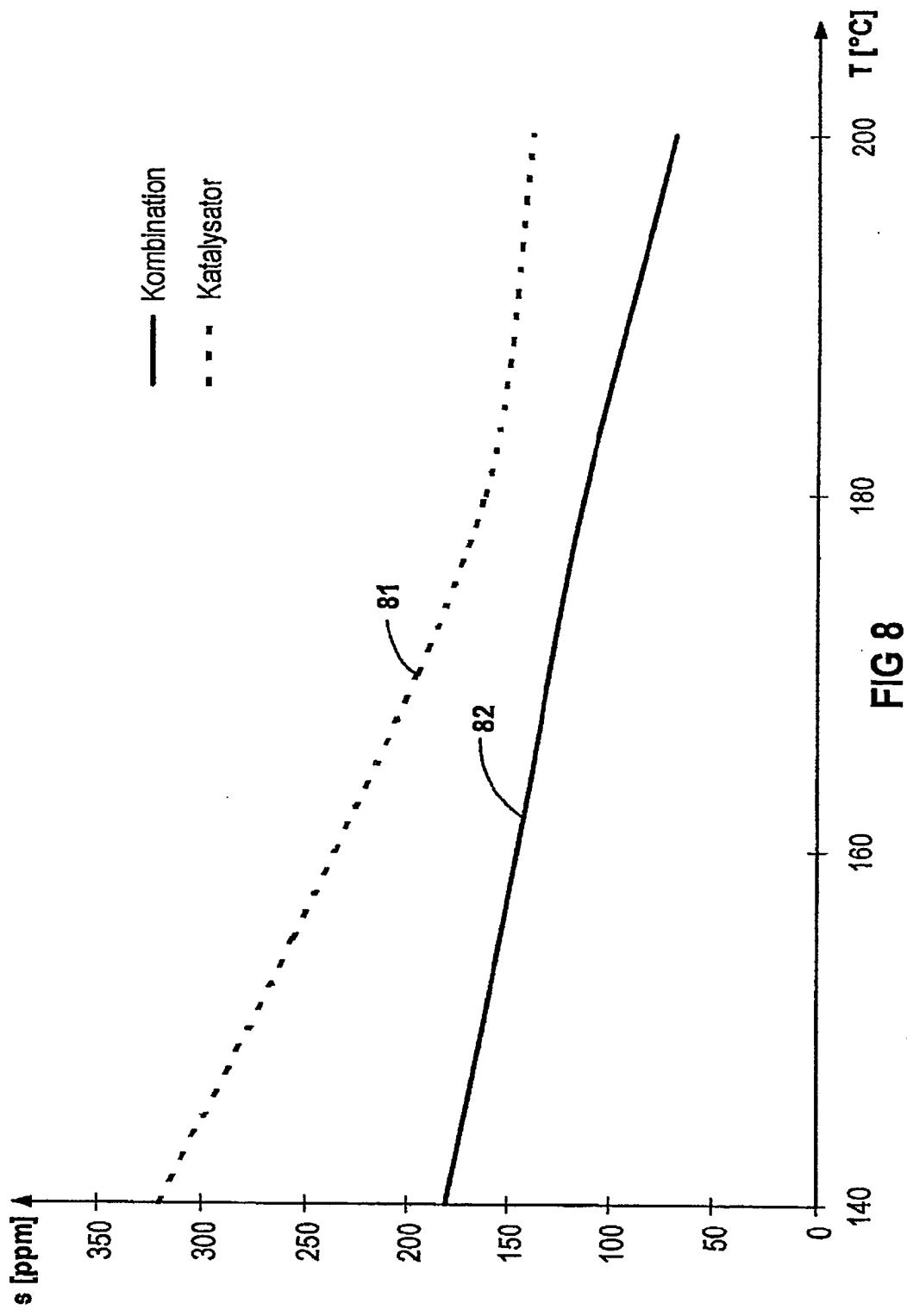


FIG 8

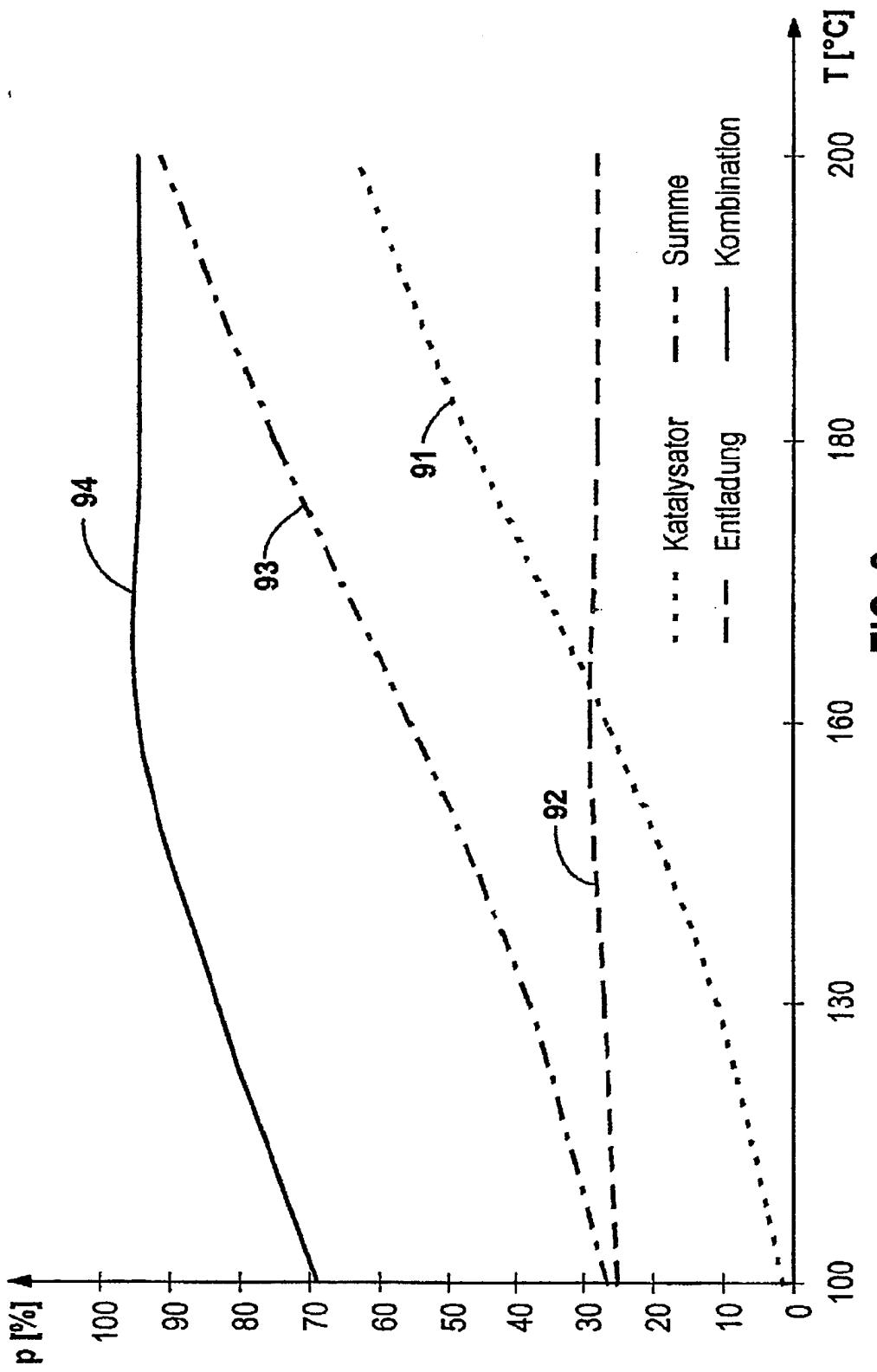
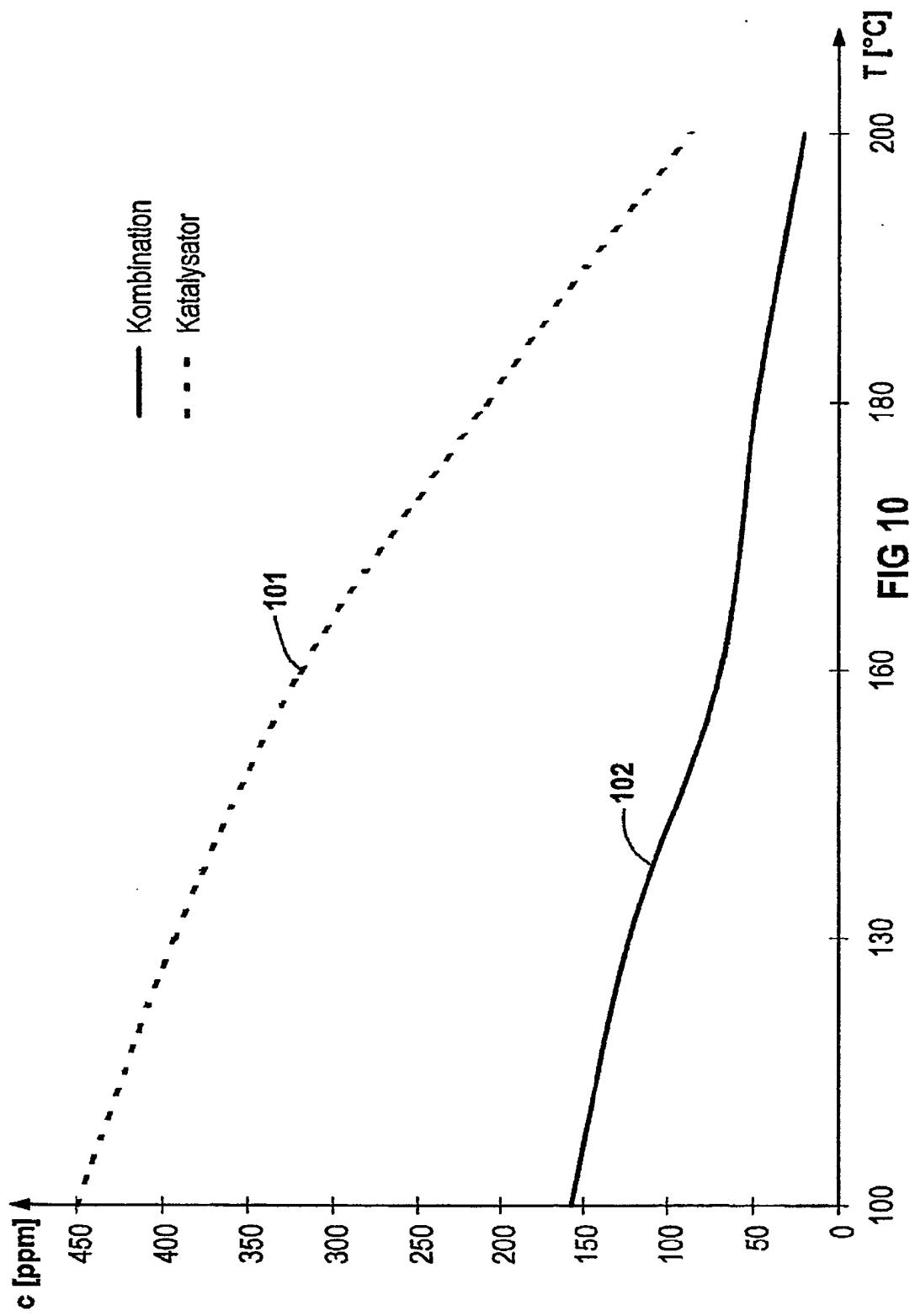


FIG 9



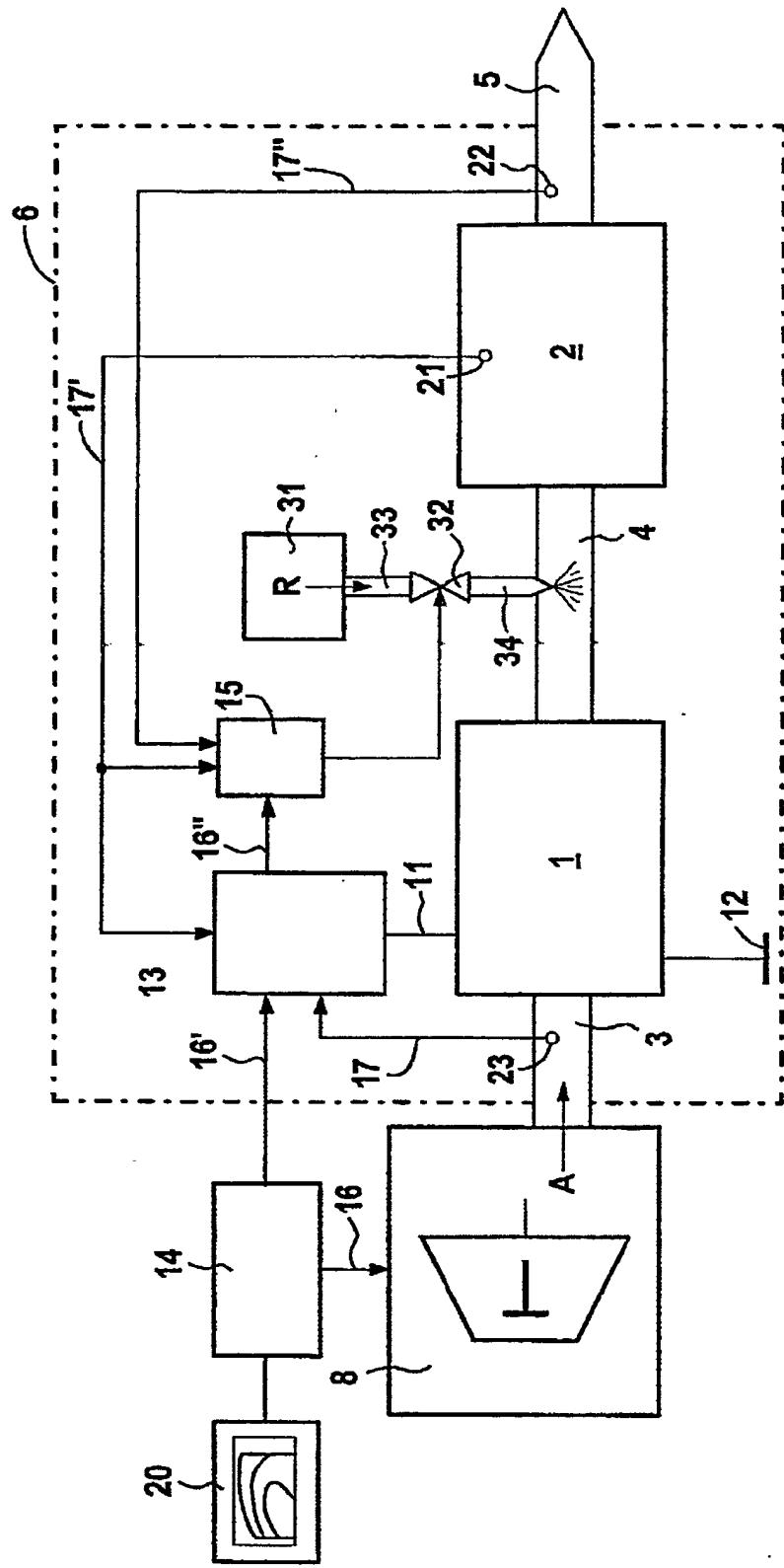


FIG 11